

N° D'ORDRE
A

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

André FARGIER

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE :

L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE SOUS PRESSION RÉDUITE

2^e THÈSE : L'INDUSTRIE DU CRAKING

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD, *Président.*

R. LOCQUIN, *Examineur.*

L. MEUNIER, —

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

1932

L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE SOUS PRESSION RÉDUITE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553621_0106

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

André FARGIER

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE :

L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE SOUS PRESSION RÉDUITE

2^e THÈSE : L'INDUSTRIE DU CRAKING

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD, *Président.*

R. LOCQUIN, *Examineur.*

L. MEUNIER, —

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

1932

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O., ✱, 🌿 I., ✕, P. N., Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY, ✱, 🌿 I., ✕.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O., ✱, 🌿 I.;
GÉRARD, O., ✱, 🌿 I., ✕ C.;
RIGOLLOT, ✱, 🌿 I.;
OFFRET, ✱, 🌿 I., ✕.
COUTURIER, ✱, 🌿 I., ✕;

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O., ✱, 🌿 I., ✕, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
DULAC, ✱, 🌿 I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱, 🌿 I., ✕, *Astronomie physique.*
SIRE, 🌿 I., ✕, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O., ✱, 🌿 I., *Chimie industrielle.*
BEAUVÉRIE, ✱, 🌿 I., ✕, C., *Botanique.*
THOVERT, ✱, 🌿 I., ✕, *Physique.*
CARDOT, 🌿, *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱, 🌿 I., ✕, *Zoologie.*
LONGCHAMON, ✱, 🌿, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱, 🌿 I., *Chimie générale.*
ROMAN, 🌿 I., *Géologie.*
DÉJARDIN, 🌿, *Physique.*
DOUIN, 🌿, *Botanique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHANDS, 🌿 I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD, 🌿, *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. SOLLAUD, 🌿 I., *Zoologie.*
AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET, 🌿 I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱, 🌿 I., *Anthropologie.*
PELOSSE, 🌿 I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, 🌿 I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, ✱, 🌿 I., *Matières colorantes artificielles.*
M^{lle} BACHRACH, 🌿, I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, 🌿 I., *Géologie.*
DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des Roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*

Secrétaire

M^{me} NÉTIEN, 🌿 I.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

Faible témoignage de gratitude et
d'affection.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE DOYEN GRIGNARD

Membre de l'Institut. — Prix Nobel
Professeur de Chimie Générale
à la Faculté des Sciences de Lyon
Officier de la Légion d'honneur

Hommage de profonde reconnais-
sance.

Introduction

L'hydrogénation catalytique constitue actuellement l'une des techniques les plus employées dans les laboratoires de chimie organique et elle a, à son actif, une œuvre considérable.

Dès 1897, Sabatier et Senderens publièrent de magnifiques recherches exécutées en système gazeux, et en utilisant comme catalyseurs le nickel ou le cuivre réduits.

Plus tard Skita (1906), en s'appuyant sur les travaux de Fokine, fait remarquer que les métaux les plus actifs au point de vue catalytique sont ceux qui absorbent le mieux l'hydrogène ; par conséquent, venait en tête le palladium, suivi du platine sous ses différentes formes physiques. Willstätter et Fokine, puis Paal et Skita (1906-1910), au moyen du palladium et du platine colloïdaux, ou encore du noir de platine, étudièrent de diverses manières l'hydrogénation et reconnurent la possibilité d'opérer avec le catalyseur noyé

dans le liquide. Devant le succès de ce mode opératoire, Brochet (1914) reprit la question avec le nickel et prouva que ce métal convenait très bien pour certaines hydrogénations à température ordinaire, ou peu élevée, tantôt sous la pression atmosphérique, tantôt sous une pression de quelques kilogs.

Ces expériences détruisirent l'opinion émise par Skita, suivant laquelle le nickel n'était capable d'avoir une action catalytique qu'aux températures employées par Sabatier et Senderens, c'est-à-dire vers 180-200°.

L'ensemble des travaux effectués par ces divers savants a permis d'édifier un chapitre complet de la chimie organique basé sur la fixation de l'hydrogène sous l'influence des catalyseurs, pour donner naissance soit à des hydrogénations proprement dites, soit à des réductions.

Or si l'on examine dans la littérature scientifique les résultats obtenus par ces différentes méthodes, on s'aperçoit que dans bien des cas, et quels que soient les artifices employés, le but est non seulement atteint, mais souvent dépassé, et que, parfois, même en milieu liquide, des réactions secondaires se produisent : déshydratation ou coupure (1). Il était logique de penser qu'il pouvait exister un artifice pour modérer cette action trop brutale du catalyseur et empêcher les réactions secondaires de s'effectuer. Plusieurs facteurs règlent en effet l'activité d'un catalyseur, et nous signalerons les trois principaux, à savoir : la

(1) LOCQUIN et SUNG, C. R. 1922, **174**, 1551.

GRIGNARD et ESCOURROU, C. R. 1923, **176**, 1860 et **177**, 93.

température, la pression et l'empoisonnement partiel du catalyseur par une substance étrangère.

Si l'utilisation de ce troisième facteur est une opération délicate et assez capricieuse (1), par contre, on peut faire varier les deux autres dans certaines limites: la pression en particulier. La température d'une hydrogénation par voie sèche ne peut osciller qu'entre des limites assez étroites qui sont, d'une part, le point d'ébullition du produit, et d'autre part, la température à laquelle il commence à se résinifier sur le catalyseur.

Le deuxième facteur : la pression présentait un plus grand intérêt; une faible pression soustrait, en effet, rapidement les produits hydrogénés à l'action du catalyseur, par suite de la vitesse du courant gazeux, les réactions secondaires sont donc empêchées ou, tout au moins, ne doivent se produire qu'en faible proportion par rapport à la réaction principale. Dans un autre but, la réduction apparente de l'activité du catalyseur, par suite de la moindre adhérence des molécules du corps hydrogéné, peut être mise à profit pour obtenir une sélectivité dans l'hydrogénation, lorsque celle-ci est susceptible de se produire en plusieurs phases.

Cette hypothèse paraissait cependant condamnée, à première vue, car Brochet (2), au cours de ses magnifiques travaux avec le nickel actif faisait remarquer, très justement d'ailleurs, que l'emploi d'une faible pression était contraire à la théorie du « déplacement de l'équilibre », l'hydrogénation étant une réaction qui s'effectuait avec diminution de volume ; or nous re-

(1) ROSENMUND, *Bull.* 1921, **30**, 904.

(2) BROCHET, *Bull.* 1914, p. 556.

marquerons en passant que ce principe n'est pas applicable contre ce mode opératoire parce que, dans la généralité des cas, l'équilibre n'est pas atteint et que l'on ne se trouve pas dans la zone de réversibilité.

C'est à ces considérations qu'a obéi M. Grignard lorsqu'il a fait entreprendre successivement à plusieurs de ses élèves et à nous-même, l'étude systématique de l'hydrogénation sous pression réduite.

Cependant, différents auteurs avaient déjà songé à utiliser les faibles pressions dans la catalyse en milieu gazeux : Zélinisky ⁽¹⁾, en 1912, discutant le mécanisme de la réaction de Sabatier et Senderens, avait émis l'opinion que s'il existait une combinaison intermédiaire de nickel et d'hydrogène, ces combinaisons devaient, dans le vide, se dissocier plus vite et se former plus difficilement, de sorte que l'on ne devait constater qu'une faible activité de la part du catalyseur. Cet auteur remarqua cependant que l'hydrogénation de la diméthyl -1-3 cyclohexénone -3-5, ou de l'isophorone, sous des pressions de 70 à 80 mm. et à des températures de 180 à 200°, se poursuivait régulièrement et donnait un mélange de cétone saturée et d'alcool.

Skita et Ritter ⁽²⁾ montrèrent également qu'une faible variation de pression pouvait modifier l'allure d'une réduction : la phorone hydrogénée sous deux atmosphères en présence de platine colloïdal donne le diisobutylcarbinol, tandis que, sous une atmosphère et demie, elle donne seulement la diisobutylcétone.

Deux brevets revendiquent également l'emploi de la

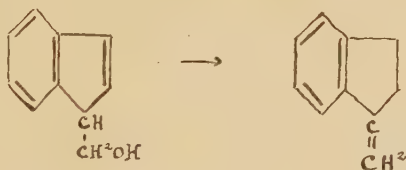
(1) ZELINSKY, *Bull.* 1912, **12**, 537.

(2) SKITA et RITTER, *Bull.* 1910, **8**, 735.

pression réduite pour l'hydrogénation de l'acide oléique sur la ponce nickelée (1). Le vide n'était d'ailleurs utilisé que pour faciliter la volatilisation du corps à hydrogéner et cette méthode a été abandonnée, car la fixation de l'hydrogène n'était pas suffisamment active dans ces conditions.

De même, Bouveault (2) a opéré, dans le vide, la déshydrogénation catalytique des alcools, sur le cuivre, en vue de préparer l'aldéhyde. Il désirait ainsi « favoriser le départ de l'hydrogène et restreindre l'influence fâcheuse d'une température élevée sur l'aldéhyse engendré ».

MM. Grignard et Courtot (3) purent également, en opérant sous une pression de 15-20 mm., isoler un corps aussi peu stable que le benzofulvène, en déshydratant catalytiquement le benzofulvanol sur de l'alumine.



En 1921, également, Moureu et Mignonac (4) utilisèrent les faibles pressions pour l'oxydation catalytique des alcools peu volatils.

Enfin, M. Grignard reprit d'une façon toute particulière cette question de l'hydrogénation sous pression

(1) Brevet anglais n° 9.112 (1908); brevet américain n° 949.954 (1910).

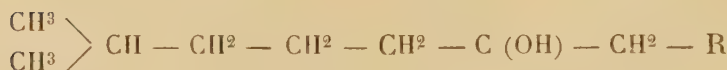
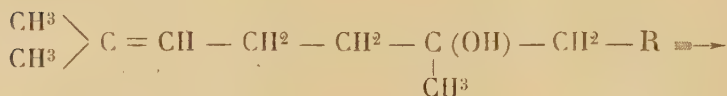
(2) BOUVEAULT, *Bull.* (4) 1908, **3**, 50 et 119.

(3) GRIGNARD et COURTOT, *C. R.* 1915, **160**, 503.

(4) MOUREU et MIGNONAC, *Bull.* 1921, **29**, 89.

réduite dans le but d'en faire l'étude systématique et de lui donner une application spéciale dans les cas où les méthodes habituelles dépassent les prévisions.

C'est ainsi qu'il a pu, avec M. Escourrou (1), éviter les phénomènes de coupure cétonique et de déshydratation, ainsi que la formation de carbure, qui se produisent dans la réduction des méthylhepténols tertiaires à la pression ordinaire. En opérant sous 15 mm., ces réactions secondaires furent complètement empêchées et les auteurs obtinrent quantitativement l'alcool saturé.



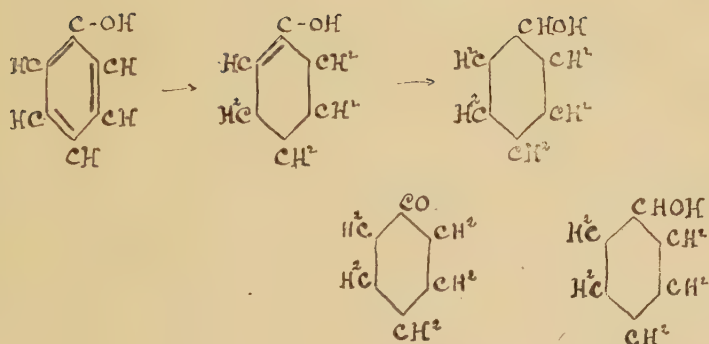
Ils réalisèrent également plusieurs hydrogénations sélectives comme celle du citral en citronellal, du géraniol en citronelloI (2).

Par la suite, continuant ces travaux et appliquant leur méthode aux phénols, MM. Grignard et Mingasson (3) démontrèrent d'une façon certaine le mécanisme de l'hydrogénation de ces corps, si discuté auparavant. Ils purent en effet isoler la forme tétrahydrogénée du phénol (tétrahydrophénol), qui n'est autre que la forme énolique de la cyclohexanone, ce qui prouvait ainsi la saturation progressive du noyau par l'hydrogène.

(1) GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull.* 1928, **43**, 1101.

(2) GRIGNARD et ESCOURROU, *C. R.* 1925, **180**, 1883.

(3) GRIGNARD et MINGASSON, *Bull.* 1927, **41**, 22 et 761.



Ces mêmes auteurs préparèrent également les aldéhydes par réduction des chlorures d'acides sous pressions réduites (1), en opérant, soit sur le chlorure de nickel, soit sur le platine comme catalyseurs ; les méthodes ordinaires d'hydrogénation en milieu gazeux ou liquide donnant toujours l'alcool et même le carbure.

Plus récemment encore MM. Grignard et Vélon (2) ont obtenu, toujours par l'emploi de basses pressions dans l'appareil à catalyse, et sur le nickel comme catalyseur, une hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique en aldéhyde saturé. En changeant le support du catalyseur, qui était primitivement de la ponce, et en le remplaçant par du charbon actif, ils obtiennent, dans des conditions analogues, l'alcool saturé, deuxième phase de l'hydrogénation de l'aldéhyde éthylénique.

Nous avons repris, à notre tour, cette méthode d'hy-

(1) GRIGNARD et MINGASSON, *Bull.* 1927, **41**, 1143.

(2) VÉLON, thèse Faculté des Sciences, Lyon 1929.

drogénation sous de faibles pressions et subdivisé notre travail de la façon suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — Description sommaire de l'appareil utilisé par nos prédécesseurs et auquel nous avons fait subir quelques modifications de détail. — Préparation des catalyseurs.

DEUXIÈME PARTIE. — Hydrogénation des corps à doubles liaisons conjuguées : hydrogénation de la benzylidène-acétone et du phénylpentane-diène.

Nous avons voulu constater si l'hydrogénation du système conjugué s'effectuait, plus ou moins partiellement, en position 1-4. Les méthodes catalytiques ordinaires fixant l'hydrogène dans les autres positions mais jamais en 1-4, contrairement aux procédés d'hydruration à l'hydrogène naissant.

TROISIÈME PARTIE. — Hydrogénation sélective des cétones chlorées et des carbures éthyléniques halogénés.

Nous avons essayé d'effectuer le remplacement de l'atome d'halogène simplement par un atome d'hydrogène sans toucher à l'autre fonction. L'hydrogénation à la pression ordinaire conduisant à des mélanges.

QUATRIÈME PARTIE. — Essais d'hydrogénation partielle des diphénoles en vue d'obtenir les dicétones correspondantes, si possible, sous leurs formes mono- ou diénoliques.

CINQUIÈME PARTIE. — Nouvelle étude de l'hydrogénation des nitriles sous pressions réduites, entreprise à la suite de contestations survenues après la publication d'un travail de M. Escourrou sur ce sujet.

Avant d'aborder cet exposé, il me reste à remercier

mon Maître, M. le Doyen Grignard, auquel je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude.

J'ai toujours trouvé auprès de lui un appui scientifique incomparable, me prodiguant ses conseils les plus éclairés et m'aidant avec bienveillance à vaincre toutes les difficultés qui se présentaient au cours de mes recherches.

A M. le Professeur Locquin, à M. Meunier, Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie, à M. Dœuvre, Chef de Travaux, je suis heureux d'exprimer ici mes remerciements les plus sincères pour les conseils éclairés qu'ils ont bien voulu me donner, toujours avec la plus grande bienveillance.

Je remercie enfin en la personne de son président, M. Henry Bertrand, la Société de la Carte des Nuances de la Fédération de la Soie, qui a généreusement subventionné ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

Appareil - Catalyseurs

I

APPAREIL D'HYDROGENATION

L'appareil que nous avons utilisé pour nos hydrogénations était semblable, à quelques modifications près, à celui utilisé successivement par MM. Grignard et Escourrou ⁽¹⁾, puis MM. Grignard et Mingasson ⁽²⁾, aussi n'en ferons-nous qu'une description assez sommaire.

L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène commercial électrolytique qui contient toujours un peu d'oxygène; comme nous verrons que ce gaz est nuisible, pour un catalyseur au nickel, nous l'avons détruit par pas-

(1) ESCOURROU, thèse doctorat Lyon, 1925.

(2) MINGASSON, thèse doctorat Lyon, 1927.

sage sur une toile de cuivre chauffée au rouge : il y a combinaison avec la quantité correspondante d'hydrogène et la vapeur d'eau formée est absorbée par de l'acide sulfurique concentré dans lequel le gaz est envoyé barboter.

Pour assurer l'étanchéité de l'appareil et éviter les rentrées d'air accidentelles, qu'auraient pu provoquer des joints en caoutchouc, nous avons soudé entièrement l'appareil à partir de la rentrée d'hydrogène, les diverses pièces : tube à catalyse, condenseurs, compte-bulles étant soudées bout à bout, donc sans fuites possibles.

L'ensemble de l'appareil d'hydrogénation comprend trois parties :

1. — LE SYSTÈME PURIFICATEUR D'HYDROGÈNE composé de :

a) Un barboteur contenant une solution concentrée de permanganate pour détruire par oxydation les traces d'hydrogène arsénié ou sulfuré qui pourraient exister dans l'hydrogène électrolytique commercial ; celui-ci est livré au laboratoire dans des bouteilles en acier sous une pression initiale de 150 kg. Un détendeur à pression constante permet d'obtenir un débit régulier.

b) Une petite grille à analyse permettant de chauffer au rouge une toile de cuivre contenue dans un tube en verre peu fusible.

c) Un tube de Pitot donnant des indications approximatives sur le début d'hydrogène, et dont la gra-

duction indique le nombre de litres de gaz par minute.

d) Un grand flacon de 10 litres environ, contenant 2 litres d'acide sulfurique concentré, pour le séchage de l'hydrogène. Le reste du volume du flacon sert de « volant » pour parer aux variations de débit, et permet ainsi de régler facilement l'arrivée de l'hydrogène. Un petit manomètre à mercure surmonte ce grand récipient et sert, à la fois, de soupape de sûreté et d'indicateur de pression.

e) Une série de tubes reliés les uns aux autres et contenant les uns de la potasse et les autres du chlorure de calcium pour dessécher complètement l'hydrogène.

f) Un compte-bulles à huile de vaseline.

II. — APPAREIL A CATALYSE. — C'est à partir de cet endroit que commence réellement l'appareil d'hydrogénation représenté par le schéma de la page 21 ; il comprend successivement :

i) Un compte-bulles placé en dérivation et permettant de purger l'ensemble des appareils purificateurs d'hydrogène par l'ouverture du robinet r.

g) Une dérivation : a a', partant de l'arrivée de l'hydrogène et allant aboutir après le vase condensateur permet par la fermeture des robinets R_1 et R_3 de recueillir le liquide condensé dans le tube V sans interrompre le vide sur le catalyseur et sans déranger le réglage du courant d'hydrogène.

h) Un système de rentrée d'hydrogène comprenant

un petit capillaire C_1 , à faible débit, et restant toujours en service (le débit doit être assez faible pour permettre un vide de l'ordre de 15 mm. avec la trompe à eau), un autre capillaire C_2 beaucoup plus gros et commandé par le robinet R_2 , permettant d'avoir de plus forts débits d'hydrogène et même de travailler à la pression atmosphérique.

j) Un système d'introduction du liquide à hydrogène composé d'un tube gradué, fermé au bas par un robinet r' , commandant un capillaire qui débouche à l'entrée du laboratoire à catalyse.

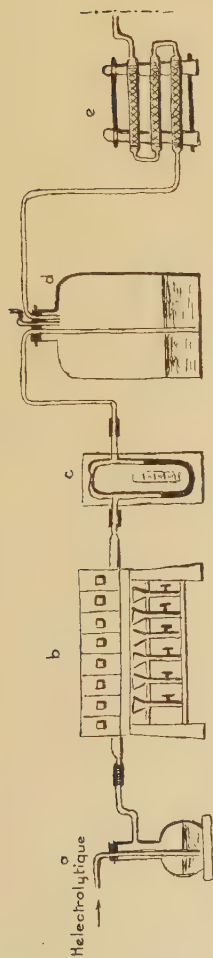
k) Le laboratoire à catalyse proprement dit, constitué par un tube de 15 à 20 mm. de diamètre et 30 cm. de long étiré aux deux extrémités. Il est garni intérieurement du catalyseur monté sur support (pierre ponce) ; un tampon postérieur en laine de verre empêche le catalyseur d'être entraîné dans le condenseur et un tampon antérieur de 5 cm. de long sert de chambre de vaporisation.

Le tube est placé à l'intérieur d'un four électrique, dans la région médiane où la température est uniforme. Un thermomètre placé entre le tube et la paroi du four indique une température de 5 à 10° supérieure à celle du catalyseur.

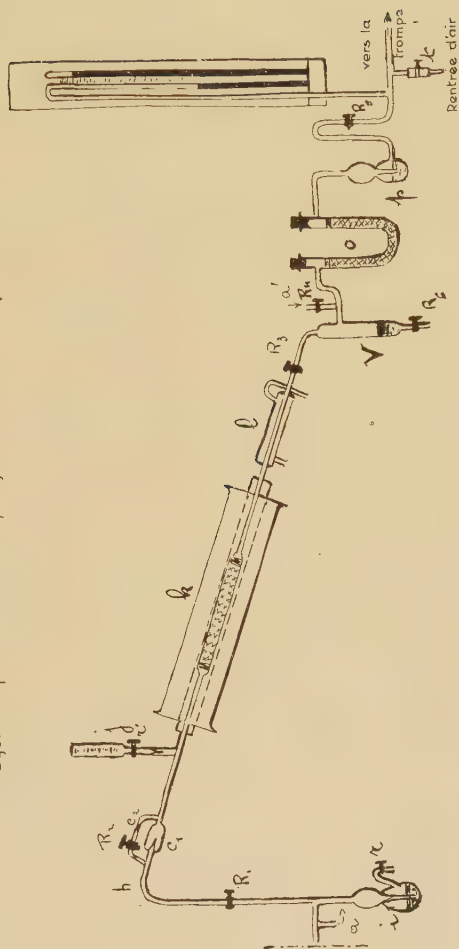
III. — SYSTÈME DE CONDENSATION.

l) Un petit réfrigérant à eau destiné à condenser les vapeurs du liquide hydrogéné sortant du tube à catalyse et suivi d'un robinet R_3 .

m) Un réservoir vertical V destiné à recueillir le produit condensé par le réfrigérant précédent.



Système purificateur de l'hydrogène



o) Un tube en U rempli de charbon actif, pour retenir les substances volatiles ou bouillant à température peu élevée, que l'emploi du vide rend difficilement condensables. A la fin de l'opération, il suffit, pour recueillir les produits absorbés, d'entraîner à la vapeur d'eau surchauffée vers 130-140°, le contenu du tube, au moyen de l'appareil décrit par M. Simonin ⁽¹⁾. Une simple décantation, un séchage et une distillation nous permettent de recueillir et de caractériser les produits absorbés.

p) Un compte-bulles à huile de vaseline dont la sortie est reliée à une trompe à eau à fort débit (trompe de Golaz).

La pression à l'intérieur de l'appareil nous est indiquée par un baromètre différentiel branché à l'extrémité; le vide à produire est réglé au moyen d'une rentrée d'air t.

FONCTIONNEMENT. — Les diverses pièces de l'appareil étant soudées, sans fuite possible, on chasse, en premier lieu, l'air qu'elles contiennent en effectuant plusieurs vides suivis de rentrées d'hydrogène; on chauffe ensuite le catalyseur à la température voulue en réglant au moyen d'un rhéostat la consommation du four électrique. Le vide nécessité par l'opération est produit par la trompe à eau, ou par une pompe Gaiffe-Pilon, et réglé au moyen de la petite rentrée d'air t commandée par une pince à vis.

La température du four, le vide dans l'appareil et le courant d'hydrogène étant ainsi réglés, on introduit goutte à goutte le liquide à hydrogéner en ouvrant

(1) SIMONIN, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1928.

doucement le robinet r' commandant le tube capillaire, ce dernier permettant de régler approximativement la vitesse d'introduction du produit, en comptant le nombre de gouttes s'en échappant par minute.

Veut-on prélever du liquide amassé dans le condenseur sans casser le vide dans l'appareil ?

Il suffit de fermer les robinets R_1 , R_3 et R_5 et d'ouvrir lentement R_4 de façon à permettre une rentrée d'hydrogène par la canalisation a' , ce qui ramène cette partie de l'appareil à la pression atmosphérique. On soutire alors facilement le liquide par le robinet R_6 .

Pour remettre l'appareil en route on ferme d'abord R_4 , ouvre doucement R_5 , puis simultanément R_3 et R_1 .

UTILISATION DE L'APPAREIL

L'emploi d'hydrogène rigoureusement pur est absolument indispensable pour la bonne réussite des opérations catalytiques; de même, l'étanchéité de l'appareil doit être parfaite, pour éviter toute rentrée d'air accidentelle toujours nuisible à ce genre d'opération. L'atmosphère du laboratoire contient en effet toujours, en plus ou moins grande quantité, des vapeurs nocives pour les catalyseurs (H^2S , AsH^3 , etc.), il importe donc d'éviter toute rentrée de ces gaz, l'empoisonnement des catalyseurs étant très rapides, et s'effectuant souvent avec des traces infimes de corps étrangers.

Par contre, l'action de l'oxygène sur les catalyseurs, en particulier sur le nickel, est très discutée et les opinions de divers auteurs, à ce sujet, sont parfois absolument opposées; nous allons en exposer quelques-unes et distinguerons l'action de l'oxygène sur le catalyseur au nickel et au platine. D'après certains auteurs, comme Willstaetter (1), la présence de l'oxygène (libre ou sous forme d'oxyde) est nécessaire à l'obtention d'un bon catalyseur, mais Kelber (2) a montré, par la suite, que cette opinion était erronée et que l'on pouvait réaliser des hydrogénations rapides sur le nickel en l'absence de toute trace d'oxygène ou de composés oxygénés et, en particulier, avec du nickel préparé à partir du $(\text{CN})^2 \text{Ni}$ réduit par l'hydrogène, ou encore avec de l'hydrure de Ni (3). Cet auteur va même plus loin et prouve expérimentalement que l'action de l'oxygène sur le nickel, à 70-80°, a pour résultat une forte absorption de ce gaz et que le catalyseur devient inactif, alors que, si l'on opère à 0°, l'activité est simplement diminuée.

La présence d'humidité dans les gaz passant sur un catalyseur diminue également l'activité dans de notables proportions.

L'action de l'oxygène semble tout autre sur le platine, la réactivation de ce catalyseur par passage d'un courant d'oxygène a été constatée par de nombreux auteurs qui utilisent couramment ce procédé de régénération lorsque l'activité du platine a diminué par

(1) WILLSTATTER, *Bull.* 1921, **30**, 713.

(2) KELLER, *Berichte* 1924, **57**, 142.

(3) SCHLEUK, *Berichte* 1923, **56**, 2230.

un usage prolongé. Bodenstein (1) admet que cette régénération a comme effet l'oxydation de l'hydrogène qui aurait été peu à peu dissous (combinaison chimique ou non), le métal chargé d'hydrogène n'étant plus susceptible d'activer aussi facilement les molécules gazeuses adsorbées, ou simplement de les adsorber.

Il y a donc de la part de l'oxygène une différence d'action très nette sur le platine et le nickel utilisés comme catalyseurs, sur le premier la présence de ce gaz semble indispensable et provoque une augmentation d'activité catalytique ; sur le second, au contraire, l'action de l'oxygène est nuisible, car elle fait décroître et même annule toute activité.

Nous avons pu constater pendant nos nombreux essais d'hydrogénation que les rentrées d'air intempestives sur un catalyseur au nickel porté à sa température de fonctionnement avaient comme résultat de le mettre rapidement hors d'usage, alors qu'elles étaient pratiquement sans action sur un catalyseur au platine ou à l'oxyde de platine. Cependant, ne disposant pas d'un laboratoire spécial, où l'on puisse être certain que l'atmosphère soit absolument exempte de vapeurs nocives, nous ne pouvons pas tirer de ces observations des conclusions très certaines.

PREPARATION DES CATALYSEURS

Nous avons utilisé au cours de nos hydrogénations deux catalyseurs le nickel et le platine montés sur

(1) BODENSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 177.

pierre ponce de grosseur variable suivant l'action à obtenir.

La pierre ponce utilisée le plus souvent était de la dimension d'une grosse tête d'épingle. Elle avait été purifiée préalablement par immersion durant deux ou trois jours dans de l'acide sulfurique concentré puis lavée à grande eau et enfin calcinée au moufle.

Catalyseur au nickel

Le nickel employé en catalyse peut être préparé de diverses façons dont les plus usuelles sont les suivantes : calcination du nitrate, ou du carbonate, puis réduction de l'oxyde ; déshydratation et réduction de l'hydrate ; enfin décomposition de sels peu stables, tel le formiate.

L'activité des catalyseurs au nickel, d'origines différentes, est assez variable. C'est ainsi que Thomas (1) ayant étudié les activités du nickel préparé de diverses façons, et les facteurs agissant sur cette activité, trouva que le maximum d'action catalysante était obtenu avec du nickel préparé, à partir de l'hydrate $\text{Ni}^2(\text{OH})_6$, par réduction avec de l'hydrogène, à 300° ; et entre 350 - 500° , si le nickel était supporté par du kieselguhr ; un nickel préparé par réduction avec du charbon, à 600° , est moins actif d'un quart que celui réduit par l'hydrogène à 300° ; préparé par décompo-

(1) THOMAS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1923, **42**, 21.

sition du carbonate NiCO_3 , le nickel obtenu est inférieur d'un quart, par son activité, à celui réduit sur kieselghur. Enfin l'auteur obtient le maximum d'activité avec un nickel préparé par électrolyse, et qu'il trouve supérieur d'un quart à celui monté sur support et réduit par de l'hydrogène à 350° .

On voit donc que le mode de préparation a une action très nette sur l'activité catalysante du nickel. Nous avons essayé tout d'abord sa fabrication directe à partir du formiate, il suffit en effet de chauffer ce sel, deux heures, à 200° , pour que la décomposition soit intégrale suivant l'équation :



Cette décomposition a été effectuée dans un courant d'hydrogène mais elle ne nous a donné qu'un nickel sans grande activité, bien inférieur, en tout cas, à celui obtenu à partir de l'hydrate.

Obtention à partir de l'hydrate de nickel:

L'hydrate a été obtenu par précipitation d'une solution de nitrate pur avec une solution concentrée de soude en quantité calculée. Comme le nitrate pur du commerce est d'un prix assez élevé, il est préférable de partir du chlorure commercial dont on précipite le cobalt à l'état de cobaltonitrite. Le chlorure de nickel est ensuite combiné avec le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniaque à l'état de complexe ammoniacal $\text{NiCl}_2, 6 \text{NH}_3$ insoluble dans ce milieu; ce dernier calciné à 250° est dissous dans l'eau puis précipité à nouveau par l'oxalate d'ammoniaque. Ce sel de nickel est finalement réduit au rouge faible par un courant d'hydrogène et l'on obtient ainsi du

nickel pur ⁽¹⁾ qu'il reste à dissoudre dans l'acide nitrique pour avoir du nitrate de nickel absolument pur.

L'hydrate de nickel, produit par précipitation du nitrate pur, par la quantité calculée de soude, est lavé à l'eau bouillante un grand nombre de fois pour éliminer toute trace de nitrate. A mesure que les sels minéraux sont éliminés l'hydrate devient de plus en plus gélatineux et les filtrations sont alors très lentes. Dans le but de rendre ces lavages plus rapides nous avons remplacé la filtration ordinaire, avec un Buchner, par une centrifugation à 3.500 tours, ce qui nous a donné de très bons résultats tant au point de vue rapidité des lavages, que pour l'élimination totale de sels minéraux.

Montage sur ponce :

L'hydrate est additionné de la quantité d'eau nécessaire pour faire une bouillie bien épaisse que l'on rend homogène par agitation. Cette bouillie est placée dans une capsule où l'on ajoute la quantité nécessaire de pierre ponce, on brasse convenablement et on évapore à l'étuve en remuant très souvent pour avoir une bonne répartition de l'hydrate. Après dessiccation complète il ne doit pas rester d'oxyde en poudre au fond de la capsule et les grains de ponce doivent être recouverts uniformément.

Réduction de la ponce nickelée :

On effectue la réduction dans le tube à catalyse lui-même soudé à l'appareil d'hydrogénation ; le vide est

(1) *Ann. Ch. Phys.* 1905, **6**, 534

fait plusieurs fois dans l'appareil et suivi de rentrées d'hydrogène dans le but d'en chasser tout l'air.

Le catalyseur est ensuite porté à sa température de réduction, c'est-à-dire vers 280-300° et le courant d'hydrogène établi ; nous obtenons ainsi un nickel assez actif et conservant longtemps cette activité. Brunel (1) indique comme température de réduction de l'oxyde 270 à 280°, mais Kelber (2) remarque que l'activité du nickel réduit à 300 ou 360° est, à peu de chose près, identique ; nous avons donc adopté comme température de réduction 300°. Si l'on effectue cette réduction à une température plus basse, vers 250° par exemple, le nickel catalyseur obtenu est très actif mais cette activité décroît rapidement à tel point qu'après une seule opération, le catalyseur est hors d'usage.

Catalyseur au platine

Nous avons utilisé le platine monté sur ponce sous deux formes physiques : le noir de platine et l'oxyde de platine, ces deux sortes de catalyseurs nous ont donné des résultats à peu près semblables.

Le noir de platine a été préparé suivant la méthode de Lœw (3) par simple réduction du chlorure de platine commercial, en solution aqueuse, vers 0°, par une solution de formol à 35 %, en milieu alcalin.

(1) BRUNEL, *Ann. Ch. Phys.*, 1905, **8**, 205.

(2) KELBER, *Berichte* 1921, **54**, 1701-1705.

(3) LÖEW, *Berichte* 1890, **23**, 289.

On ajoute, peu à peu et en agitant fortement, la solution concentrée de soude, au mélange des solutions de chlorure de platine et de formol ; le noir de platine précipite sous forme de gros flocons et on laisse s'achever cette réduction pendant 24 heures.

On lave ensuite à l'eau distillée et centrifuge un certain nombre de fois, jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de réaction au nitrate d'argent. Le noir de platine est ensuite monté sur ponce comme précédemment. L'oxyde de platine a été préparé par la méthode de Woorhes et Adams (1), par action du nitrate de soude fondu sur l'acide chloroplatinique, la masse étant portée vers 500°. C'est à cette température que l'on obtient le catalyseur le plus actif (2) ; il possède alors la composition $\text{PtO}_2\text{H}_2\text{O}$; il est insoluble dans l'eau régale, l'acide nitrique concentré ou l'acide chlorhydrique, mais facilement soluble dans l'acide bromhydrique ou l'acide chlorhydrique contenant un agent réducteur tel que SO_2 .

Pendant l'hydrogénation l'oxyde de platine reste-t-il sous la forme PtO_2 ?

Aguirreche (3), ayant étudié la variation d'activité en fonction du temps, trouve une activité faible au début puis qui devient maximum dès que l'oxyde est réduit en métal ; c'est donc ce dernier qui est le véritable catalyseur.

Bodenstein (4) émet également la même opinion.

Les catalyseurs au platine nous ont toujours donné

(1) WOORHES, *Ann. Chem. Soc.* 1922, **44**, 1397.

(2) ADAMS et SCHRINER, *Am. Chem. Soc.* 1923, **45**, 2171.

(3) AGUIRRECHE, *An. Soc. Esp.*, **25**, 411.

(4) BODENSTEIN, *Am. Chem. Soc.* 1923, **44**, 177.

de bons résultats tant au point de vue de leur activité, qu'ils conservent très longtemps, que de leur résistance à l'empoisonnement. Ils ont de plus cet avantage très appréciable sur le nickel, qu'ils résistent très bien aux rentrées d'air même prolongées.

Catalyseur au chlorure de nickel

Utilisé uniquement pour la réduction des dérivés chlorés, il donne, dans ce cas seulement, de bons résultats et à la condition d'opérer à la température de dissociation au chlorure, c'est-à-dire à partir de 280°. De cette façon, le nickel est continuellement régénéré, et, en fait, c'est lui le véritable catalyseur.

Pour préparer ce catalyseur on peut partir de l'oxyde de nickel réduit ou plus simplement encore du chlorure de nickel ordinaire que l'on monte sur ponce et que l'on utilise à cet état sans réduction préalable (1).

Ce catalyseur est très actif pour déshalogéner les substances, mais la haute température que nécessite son fonctionnement provoque une pyrogénéation, souvent très importante, des produits traités, de telle sorte que les goudrons se déposent peu à peu à sa surface et le mettent rapidement hors d'usage.

(1) MINGASSON, thèse Faculté des Sciences, Lyon, 1927.
GRIGNARD et MINGASSON, *Bull.* 1927, **41**, 1443.

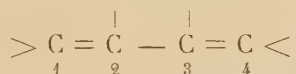
DEUXIÈME PARTIE

Hydrogénation de corps à doubles liaisons conjuguées

I

GENERALITES

Les corps qui possèdent dans leurs molécules un système de doubles liaisons conjuguées :



jouissent, au point de vue de leur hydrogénation, de propriétés tout à fait spéciales qui les différencient de leurs isomères à doubles liaisons non conjuguées et des corps monoéthyléniques correspondants.

On peut diviser, en effet, les modes d'hydrogénation en trois classes :

1° Les méthodes à « l'hydrogène naissant », c'est-à-dire tous les procédés libérant de l'hydrogène à l'état

plus ou moins atomique, comme on le suppose d'après les théories actuelles (Al, Mg, ou Zn avec l'acide acétique ; amalgames de sodium, d'aluminium ou de magnésium avec l'éther humide, ou en solution alcoolique ; tous les métaux alcalins et l'alcool).

2° Les méthodes catalytiques par voie sèche, ou en solution, utilisant les métaux nobles comme catalyseurs, ou encore le nickel (méthodes au noir de platine, au platine colloïdal, au palladium colloïdal à l'oxyde de platine, etc.).

3° Les méthodes utilisant les autres agents de réduction, par exemple PO^3H^3 , HI, l'électrolyse, etc.

Vis-à-vis de ces trois méthodes d'hydrogénation, les corps à doubles liaisons conjuguées se comportent, la plupart du temps, de façon différente, suivant que l'on emploie l'une ou l'autre pour fixer de l'hydrogène.

En général, avec les agents d'hydrogénation du premier groupe, il y a fixation de l'hydrogène en 1-4 et création d'une double liaison intérieure en 2-3 ; cependant l'hydrogénation peut aussi s'effectuer simultanément dans les autres positions (1).

Au moyen de l'hydrogénation catalytique, la fixation a lieu, très souvent, complètement ou seulement dans les positions 1-2 ou 3-4, mais rarement en 1-4 (2). Enfin avec les agents du troisième groupe, peu de réductions ont été effectuées, mais ils semblent cependant se comporter plutôt comme les réducteurs du premier groupe.

(1) KLAGES, *Ber.*, 1904, **37**, 2310 ; STRAUSS, *Annalen*, 1905, **342**, 217.

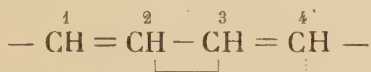
(2) LEBEDEF, *Chem. Soc.*, 1928, **133**, 823.

Explication théorique de l'hydruration d'un système conjugué en 1-4

On peut expliquer assez aisément la fixation de l'hydrogène en 1-4, par les agents du premier groupe, en faisant appel à la règle de Thiele dite des « valences partielles ». Pour un système de doubles liaisons conjuguées les valences partielles étant représentées en pointillé, suivant le schéma :



Thiele suppose que celles situées en 2-3 se saturent réciproquement en une double liaison particulière que l'on représente ainsi :

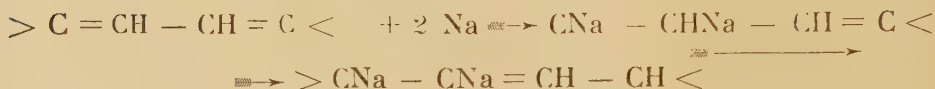


Cette double liaison en 2-3, qui comprend la saturation réciproque de deux valences ordinaires et de deux valences partielles, est appelée par Thiele « double liaison inactive » ; le système entier de deux doubles liaisons dont les valences partielles intermédiaires se saturent est dit « conjugué ». On voit donc qu'avec cette hypothèse il n'y a de valences partielles libres qu'en 1-4 et que, par suite, l'attaque ne peut se faire théoriquement que là.

Une autre théorie, proposée par Gillet (1), pour expliquer cette fixation en 1-4, rejette au contraire la théorie des valences partielles de Thiele. D'après cet

(1) GILLET, *Bull.* 1927, **41**, 927.

auteur l'hydrogénation en 1-4 ne se ferait pas directement, mais serait due à la migration d'un atome d'hydrogène du dérivé sodé formé intermédiairement par addition de 2 Na en 1-2 selon le schéma :



Cette ingénieuse interprétation est basée essentiellement sur l'hypothèse que seul le sodium peut donner l'hydrogénation en 1-4 à l'exclusion des autres agents d'hydrogénation. Or cette hypothèse n'est pas en accord complet avec les résultats obtenus, car des fixations d'hydrogène en 1-4, sur des corps possédant un système de doubles liaisons conjuguées, ont été effectuées par des agents hydrogénants autres que le sodium, et en particulier par le zinc et l'acide acétique, l'amalgame d'aluminium et l'éther humide, etc...

Willstätter (1) admet également l'addition du métal alcalin sur la molécule non saturée, pour former une combinaison, disodée, dont l'hydrolyse donne, par la suite, le dihydrure correspondant. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les travaux de Schlenk (2), qui a observé des combinaisons de métaux alcalins sur les molécules non saturées.

Parmi les corps à doubles liaisons conjuguées purement carbonées et sur lesquels on a vérifié la facilité de fixation en 1-4 on peut citer :

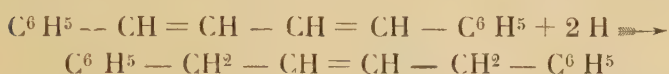
(1) WILLSTÄTTER, *Berichte*, 1928, **61**, 871.

(2) SCHLENK, *Berichte*, 1914, **47**, 473.

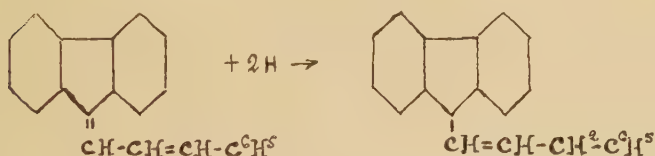
Le phénylbutadiène (1) qui, par le sodium et l'alcool, donne principalement le phénylbutène-2.



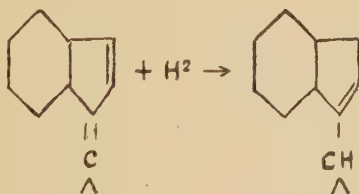
Le diphényl-1-4 butadiène (2) par le même réducteur s'hydrogène aussi en 1-4 pour donner le diphénylbutène-2.



Le cinnamylidène fluorène (3) par l'amalgame d'aluminium donne comme produit principal le dihydro-1-4 cinnamène fluorène, produit par une hydrogénation du système conjugué en position 1-4.



Les benzofulvènes par l'action de l'amalgame d'aluminium fixent aussi 2 H en 1-4 pour donner les benzo-fulvanes correspondants (4).



Le même fait a été constaté sur différents terpènes

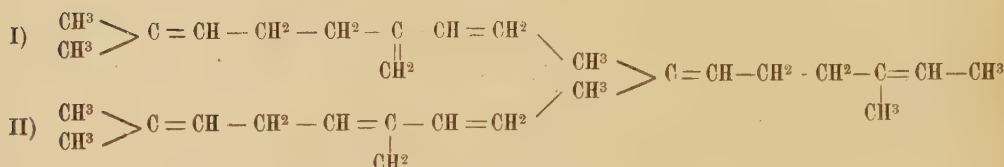
(1) KLAGES, *Berichte*, 1904, **37**, 2310.

(2) STRAUSS, *Lieb. Annalen*, 1905, **342**, 217.

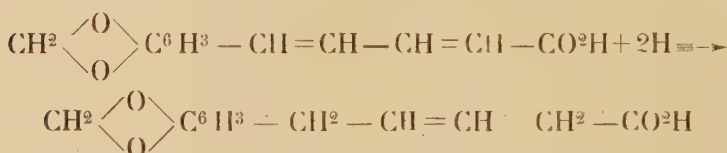
(3) THIELE, *Lieb. Annalen*, 1906, **347**, 291.

(4) THIELE, *Lieb. Annalen*, 1906, **347**, 250.

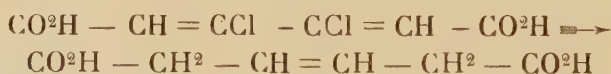
par Semmler (1) : ainsi le myrcène (I) et l'ocimène (II), traités tous deux par le sodium et l'alcool, fixent 2 H aux extrémités du système des deux doubles liaisons conjuguées pour donner, dans les deux cas le diméthyl-2-6 octadiène-2-6.



Comme corps à doubles liaisons conjuguées voisines d'une fonction acide, citons l'acide pipérique (2) qui s'hydrogène en 1-4 par le sodium et l'alcool.



Baeyer (3) transforme par le zinc en poudre et l'acide acétique l'acide dichloromuconique en hydromuconique et obtient les mêmes résultats avec l'amalgame de sodium.



Les acides muconiques s'hydrogènent également, par ces méthodes, de la même façon (4).



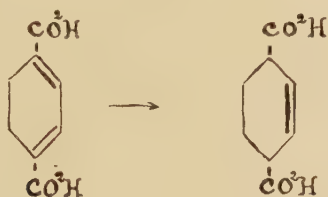
(1) SEMMLER, *Berichte*, 1901, **34**, 3126.

(2) FITTIG, *Lieb. Annalen*, 1885, **227**, 31.

(3) BAEYER, *Lieb. Annalen*, 1889, **251**, 279.

(4) BAEYER, *Lieb. Annalen*, 1889, **256**, 25.

De même l'acide Δ 1-3-dihydrotéréphtalique donne l'acide Δ_2 tétrahydrophtalique (1).

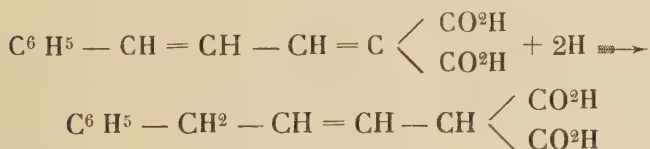


L'hydrogénation des fulvènes, effectuée par deux auteurs différents, Thiele (2) et Courtot (3), au moyen de l'amalgame d'aluminium dans l'éther humide, conduit à un dihydrure en 1-4.

Cas du benzylidène indène :



Enfin comme dernier exemple de cette série de corps dans lesquels le système de doubles liaisons conjuguées voisine avec une fonction acide, on peut citer les acides cinnamylidène phénylacétique et cinnamylidène malonique qui fixent deux atomes d'hydrogène en 1-4, par l'amalgame de sodium (4).

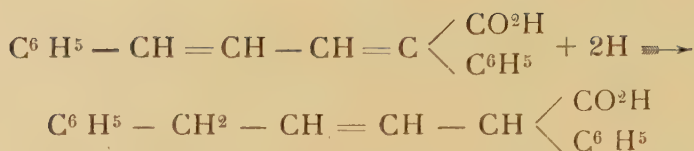


(1) BAEYER et WEINSTEIN, *Lieb. Annalen*, 1889, **251**, 278.

(2) THIELE, *Lieb. Annalen*, 1906, **347**, 250.

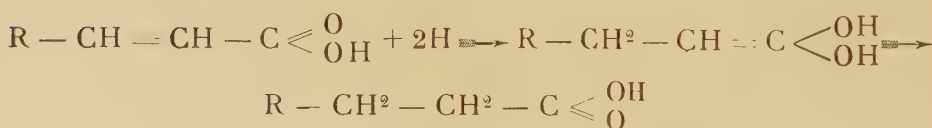
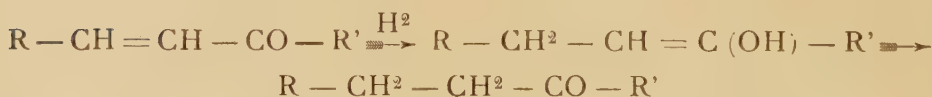
(3) COURTOT, *Annales de Ch.*, 1916, **5**, 72.

(4) THIELE et MEISENHEINER, *Lieb. Annalen*, 1899, **306**, 257.



Pour les corps possédant dans le système de doubles liaisons conjuguées un atome d'oxygène (provenant d'une fonction cétone, aldéhyde, acide, éther sel), la fixation en 1-4 ne peut être observée directement car elle conduit généralement à des formes énoliques instables.

Ces formes instables ne peuvent pas être décelées dans les conditions où se fait d'ordinaire l'hydrogénation (milieux fortement alcalins ou acides) par suite de l'évolution rapide vers une forme stable (la forme cétonique, par exemple, dans le cas des cétones éthyléniques), de sorte, que l'on observe uniquement après hydrogénation les phases finales.



Mais si l'on ne peut vérifier sur ces corps la fixation de l'hydrogène en 1-4, en raison de l'instabilité de l'hydrure obtenu, on constate, en revanche, leur facilité d'hydrogénation ; l'acide crotonique par exemple hydrogéné au moyen de l'amalgame de sodium, à froid, donne l'acide butyrique (1) tandis que son iso-

(1) BAEYER, *Lieb. Annalen*, 1889, **251**, 266.

mère l'acide allylacétique (qui n'a pas deux doubles liaisons conjuguées) n'est pas hydrogéné dans ces conditions (1). L'acide cinnamique (corps à doubles liaisons conjuguées) fixe également 2 H par l'amalgame de sodium, à froid (2), alors que la liaison éthylénique du styrolène n'est pas touchée, dans ces conditions, et exige pour son hydrogénation l'emploi du sodium et de l'alcool bouillant (3). La même divergence existe dans l'hydrogénation de l'allylacétone, qui, par l'amalgame de sodium, donne l'alcool *éthylénique*



l'hydrogénation se portant, uniquement, sur la fonction cétone et son isomère l'oxyde de mésityle qui conduit à l'alcool *saturé* correspondant (5) par saturation complète du système conjugué.

Engler et Leist (6) hydrogénant la benzylidène acétone, en solution hydroalcoolique, toujours avec l'amalgame de sodium, obtiennent l'alcool secondaire saturé et un produit non identifié fondant vers 68°.

La même cétone éthylénique hydrogénée par le sodium et l'alcool contenant de l'acide acétique (7) donne 30 % de benzylacétone et un corps fondant à 161°, identifié comme étant un produit de duplication de deux molécules de cétone.

Harries (8) effectuant la réduction, au moyen de

(1) FITTIG et MESSERSCHMIDT, *Lieb. Annalen*, 1881, **208**, 95.

(2) ERLÉNMEYER, *Lieb. Annalen*, 1862, **121**, 375.

(3) STRAUSS, *Lieb. Annalen*, 1905, **342**, 257.

(4) CRAW, *Lieb. Annalen*, 1880, **201**, 42.

(5) KERP, *Lieb. Annalen*, 1897, **290**, 132.

(6) ENGLER et LEIST, *Berichte*, **6**, 254.

(7) HARRIES, *Berichte*, 1896, **29**, 375.

(8) HARRIES, *Loc. cit.*

l'amalgame de sodium, de la combinaison formée par l'action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétone ordinaire $\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, constate qu'il y a seulement saturation de la double liaison de la chaîne latérale, sans que la fonction cétone soit touchée, alors que le produit de condensation de l'acétophénone et de l'aldéhyde salicylique fixe, avec le même agent de réduction, 2 H^2 pour donner l'alcool saturé correspondant: :



Burton et Ingold (2) ont réalisé la réduction, par les métaux alcalins, d'un certain nombre de corps possédant des groupes de doubles liaisons conjuguées de la forme



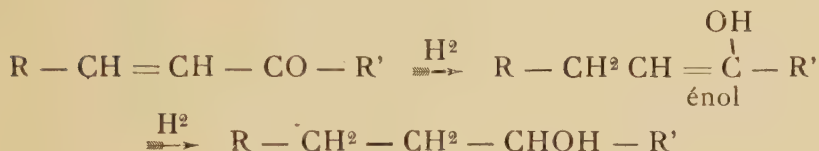
ces auteurs constatent que l'hydruration, en position 1-4, ou 1-2, dépend du PH du milieu de réduction; par exemple l'hydrogénation de l'acide vinylacrylique par l'amalgame de sodium, en milieu alcalin, s'arrête à la réduction en 1-4, alors qu'en solution acétique, 82 % sont réduits en position 1-4, et 18 % en position 1-2.

En résumé, d'après l'ensemble de ces résultats, on voit que l'hydrogénation des corps possédant un système de doubles liaisons conjuguées s'effectue toujours en 1-4 par les méthodes à l'hydrogène naissant (c'est-à-dire du premier groupe de notre classification). Dans certains cas la fixation de l'hydrogène se poursuit après saturation en 1-4 et conduit à une molécule

(1) HARRIES, *Berichte*, 1873, **6**, 254.

(2) BURTON et INGOLD, *J. Ch. Soc. London*, 1929, j. 2022.

saturée; c'est le cas des cétones éthyléniques qui donnent avec certains agents du premier groupe l'alcool saturé suivant le mécanisme :



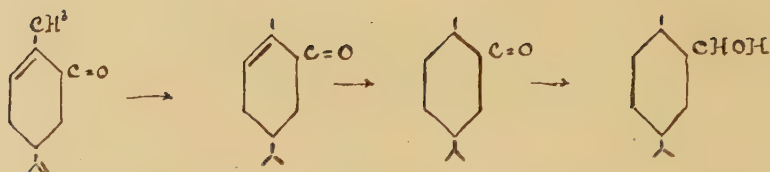
Mais dans aucun cas l'hydrogénation ne s'effectue seulement en position 1-2 ou 3-4.

Les résultats sont-ils semblables lorsqu'on effectue l'hydrogénation par les méthodes catalytiques ? Comme nous allons le voir par la suite, il semble qu'avec ce mode d'hydruration la fixation de l'hydrogène se fasse d'une manière tout à fait différente, tantôt sur les deux doubles liaisons à la fois, tantôt en position 1-2 ou 3-4, mais très rarement en 1-4.

C'est à ce résultat qu'arrive Ch. Courtot ⁽¹⁾ en hydrogénant par le noir de platine les benzofulvènes, l'auteur constate une fixation de l'hydrogène sur la double liaison extérieure au noyau alors que l'amalgame d'aluminium lui donne au contraire une hydruration en 1-4. De même Vavon ⁽²⁾ hydrogénant la carvone par le noir de platine obtient d'abord la carvo-cétone (produite par hydrogénation de la double liaison extérieure) puis en poursuivant la fixation de l'hydrogène, la tétrahydrocarvone et enfin le carvomenthol.

(1) COURTOT, *Annales de Ch.*, 1916, **5**, 83.

(2) VAVON, *C. R.*, 1911, **153**, 68.



La double liaison extérieure s'hydrogène donc sur le noir de platine *avant* le système de doubles liaisons conjuguées ; il en est de même lorsque cette hydrogénation est effectuée en présence de nickel ⁽¹⁾, alors que par le zinc et l'acide acétique, ou encore par le sodium et l'alcool, le système conjugué s'hydrogène d'abord, en donnant la dihydrocarvone dans le premier cas, le dihydrocarvéol dans le second cas ⁽²⁾.

De même, Paal ⁽³⁾ en employant le palladium colloïdal, a cherché à réaliser une hydrogénation partielle en 1-4 sur la cinnamylidène-acétone, l'acide cinnamylidène malonique, l'acide pipérique et la pipérine ; par fixation d'une seule molécule d'hydrogène il obtient un mélange du corps primitif et du corps complètement hydrogéné, sans aucune quantité appréciable de dihydrure 1-4.

Vavon ⁽⁴⁾ a effectué le même essai en présence de noir de platine sur le cinnamylidène camphre et l'acide cinnamylidène phénylacétique ; par fixation d'une seule molécule d'hydrogène pour une molécule de chacun de ces corps, l'auteur obtient un mélange du corps primitif et du produit complètement saturé. Cet auteur cherche en outre à démontrer que, dans le

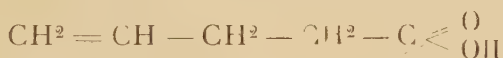
(1) AMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc.*, 1922, **101**, 249.

(2) WALLACH, *Lieb. Annalen*, 1894, **279**, 377.

(3) PAAL, *Berichte*, 1912, **45**, 2221.

(4) VAVON, *Bull.*, 1927, **41**, 81.

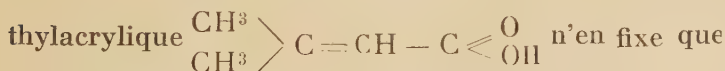
cas de l'hydrogénation catalytique, la présence d'un système de doubles liaisons conjuguées n'apporte pas de facilité particulière pour l'hydrogénation, contrairement à ce qui se produisait avec les agents du premier groupe. Il étudie pour cela, comparativement, la vitesse de fixation de l'hydrogène sur des corps possédant un système conjugué et sur d'autres corps analogues, ou isomères, ayant les doubles liaisons isolées ou une seule double liaison. L'auteur emploie pour cette étude la méthode dite « de partage » dont le principe est le suivant : on fixe sur le mélange équimoléculaire des deux corps à examiner un volume d'hydrogène insuffisant pour tout saturer. Le corps le plus facile à hydrogéner sera par définition celui qui aura fixé le plus d'hydrogène. D'après les essais effectués, les corps monoéthyléniques ou à doubles liaisons isolées semblent s'hydrogéner les premiers ; cependant, il arrive qu'il y ait fixation d'une quantité à peu près égale d'hydrogène dans les deux cas ; par exemple, l'acide allylacétique,



et l'acide propylidène acétique



fixent tous les deux, mélangés molécule à molécule avec de l' α -pinène comme étalon, 80 % de la quantité d'hydrogène introduite, alors que l'acide diméthylacrylique

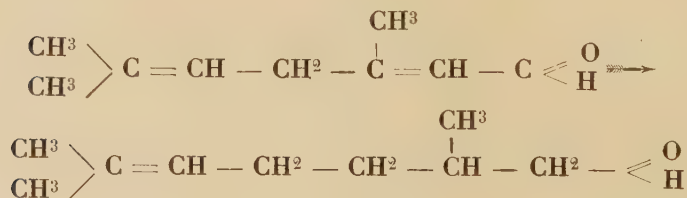


28 %. L'auteur interprète ces résultats de la façon sui-

vante (1) : l'hydrogène agit sous forme d'*atomes libres* à l'état naissant (c'est-à-dire quand il est produit par les agents du premier groupe), et sous forme de *molécules* dans la catalyse. Dans ce dernier cas, il admet que les deux atomes d'hydrogène d'une même molécule ne se séparent que lorsqu'ils se trouvent simultanément dans le champ d'attraction des deux atomes de carbones sur lesquels ils doivent se fixer, or les positions 1-4 sont en général trop éloignées l'une de l'autre pour que les deux atomes d'H d'une même molécule soient en même temps en regard des atomes 1 et 4 du système conjugué, d'où une impossibilité « mécanique » de fixer, par catalyse, de l'hydrogène dans cette position, impossibilité qui n'existe pas avec l'hydrogène naissant.

Ne pouvant pas être hydrogéné en ses deux points de moindre saturation 1 et 4, le système n'apportera pas à la molécule une aptitude particulière à l'hydrogénation par catalyse.

A l'encontre de ces résultats on peut citer, il est vrai, ceux obtenus avec le citral (2) : par hydrogénation complète avec le palladium colloïdal, on aboutit à un mélange de citronellal et de citronellol et seulement au citronellal quand on emploie le nickel en milieu liquide (3).



(1) VAVON, *Bull.*, 1925, **37**, 1124.

(2) SKITA, *Berichte*, 1909, **42**, 1635.

(3) AMSTRONG et HILDITCH, *Chimie et Industrie*, 1924, **12**, 207.

Le système de deux doubles liaisons conjuguées d'hydrogène donc, ici, plus facilement que la double liaison isolée. Mais il semble que cette facilité d'hydrogénation apportée par le système conjugué soit plutôt une propriété spéciale à la double liaison en position 6 car Grignard et Escourrou (1) hydrogénant le citral, sous pression réduite, et sur le platine obtiennent intégralement le citronellal et les mêmes auteurs hydrogénant le géraniol, alcool correspondant au citral effectuent seulement la réduction de cette double liaison 6.

Lebedew et Iakoubtchik (2) qui ont effectué un grand nombre d'hydrogénations de corps à doubles liaisons conjuguées, par les méthodes catalytiques et, en particulier, avec le noir de platine, ont réalisé parfois des hydrogénations en 1-4. D'après leurs résultats d'hydrogénation ces auteurs classent les corps à doubles liaisons conjuguées en 4 classes :

Premier type : la première molécule d'hydrogène se fixe exclusivement en 1-4, la deuxième molécule se fixant avec une vitesse différente en 2-3. Le cas où l'hydrogénation est conforme à la règle de Thiele se rencontre avec les carbures tétrasubstitués tels que le diisocrotyle :



Deuxième type : la fixation de l'hydrogène se fait dans toutes les positions 1-2, 3-4, et 1-4 et progresse

(1) GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull.*, 1925, **37**, 546.

(2) LEBEDEF et IAKOUBTCHIK, *Chem. Soc.*, 1928, **133**, 823.

simultanément jusqu'à saturation complète de la molécule. La courbe d'hydrogénation présente une forme complexe jusqu'au moment de la disparition du système conjugué appelé par l'auteur : « point critique de l'hydrogénation » ; au delà de ce point, c'est une droite qui présente plusieurs segments correspondant à l'hydrogénation des corps monoéthyléniques formés. Ce type qui se réalise contrairement à la règle de Thiele a été observé par l'auteur sur l'isoprène, le divinyle, le pipérylène et le diisopropényle.

Troisième type : la fixation de l'hydrogène se fait dans les deux positions à la fois donnant le corps saturé. Ce type d'hydrogénation n'a pas été réalisé expérimentalement par les auteurs.

Quatrième type : l'hydrogène se fixe exclusivement en positions 1-2 et 3-4, c'est-à-dire que les deux doubles liaisons réagissent indépendamment l'une de l'autre : c'est le cas des carbures disubstitués



D'après ces auteurs la fixation de l'hydrogène en position 1-4, sur un système de doubles liaisons conjuguées, par voie catalytique n'est donc pas impossible puisque, d'après leurs résultats, ils y sont parvenus intégralement dans un cas, partiellement dans d'autres.

Il est vrai que les carbures où l'hydrogénation s'effectue uniquement en 1-4 sont tétrasubstitués (2 substituants sur chaque carbone des extrémités du système conjugué)



Et on peut facilement admettre que, dans ce cas spécial, l'action des substituants joue un rôle primordial dans la fixation de l'hydrogène, produisant une sorte d'empêchement stérique qui oriente la fixation de cet hydrogène, ce pouvoir d'orientation se substituant à celui du système conjugué qui ne joue, dans ce cas, qu'un rôle secondaire.

Si nous faisons appel à la théorie de Vavon ⁽¹⁾, précédemment exposée, pour expliquer ce cas particulier, on peut admettre que ces multiples radicaux déterminent un empêchement stérique qui se traduirait par un retard dans la fixation de la molécule d'hydrogène, et permettrait ainsi aux deux atomes de cette même molécule de se trouver, en même temps, en regard des deux points de moindre saturation 1-4, au lieu de se fixer, par suite de la vélocité de la réaction avec les carbures non substitués, sur les deux doubles liaisons à la fois.

Vavon ⁽²⁾ résume, en effet, ainsi la théorie de l'empêchement stérique : « Quand au voisinage immédiat d'une fonction, se trouvent des radicaux, ceux-ci, par suite de l'espace qu'ils occupent, rendent plus difficile l'accès à la fonction pour les molécules susceptibles de réagir et diminuent par suite la vitesse de réaction de cette fonction ».

Dans le cas de l'hydrogénation catalytique, l'empêchement stérique dû aux radicaux sera donc provo-

(1) VAVON, *loc. cit.*

(2) VAVON, *Revue Générale des Sciences*, 1924, **35**, 506.

qué par la difficulté qu'éprouveront les molécules d'hydrogène à atteindre la liaison éthylénique, d'où un ralentissement dans la vitesse d'hydrogénation et par suite, fixation possible en 1-4. Les expériences de Vavon ont montré, en effet, que lorsque le nombre des radicaux croît au voisinage d'une double liaison, la difficulté d'hydrogénation augmente très sensiblement.

CONCLUSION

En résumé, nous voyons que si l'opposition, entre les méthodes catalytiques et à l'hydrogène naissant, paraît être très nette et indiscutable sur certains corps à doubles liaisons conjuguées, sur d'autres corps cette différence est moins sensible et quelquefois nulle. Il paraît vraisemblable d'admettre que, sur ces derniers, la fixation de l'hydrogène n'est pas conditionnée par la méthode d'hydrogénation employée, mais plus spécialement par la constitution même de la molécule et en particulier par les substituants voisins du système des doubles liaisons conjuguées qui jouent un rôle prépondérant dans l'hydrogénation de ces corps.

II

HYDROGENATION DE LA BENZYLIDENE-ACETONE

Nous avons vu, au cours de l'historique précédent, que lorsqu'on hydrogénait des corps possédant une double liaison carbonée en α d'un $C=O$, il était impossible de se rendre compte si l'hydrogénation portait directement sur la double liaison éthylnique ou s'effectuait d'abord en 1-4, parce que dans cette hypothèse on aboutissait toujours à des formes énoïques instables qui se transposaient immédiatement. Mais les recherches de Grignard et de ses élèves (1) ayant institué une méthode d'isolement des énoï, il était permis d'espérer qu'on pourrait mettre ceux-ci en évidence, s'ils se produisaient effectivement par l'hydrogénation catalytique.

Il était naturel de rechercher également ce mode d'hydrogénation dans le cas ordinaire de deux liaisons éthylniques conjuguées. Nous avons examiné ces deux cas en prenant comme exemples la benzylidène-acétone et le phényl pentane-diène.

Grignard et Mingasson (2) avaient déjà effectué avec leur méthode sous pression réduite, un essai d'hydrogénation de la benzylidène-acétone, et essayé d'isoler l'énoï qui résulterait de la fixation d'une mo-

(1) BLANCHON, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1930.
DELARUE, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1931.

(2) MINGASSON, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1927.

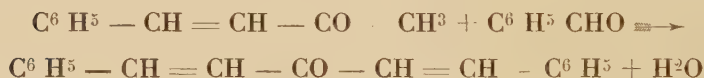
lécule d'hydrogène en 1-4. Les résultats obtenus ne furent pas concluants par suite de la faible quantité d'énol obtenue ; nous avons alors essayé de pousser plus loin cette étude.

Préparation de la benzylidène acétone



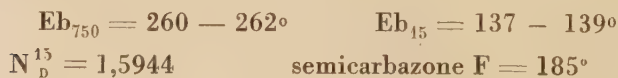
La benzylidène-acétone se prépare par la méthode classique de condensation des aldéhydes avec les cétones en présence d'un agent alcalin.

On mélange, en refroidissant, 50 cc. d'une solution de soude à 10 % avec 100 g. de benzaldéhyde, 100 cc. d'eau et 150 g. d'acétone ordinaire (théorie 54 g. 6), on agite fortement pendant 2 ou 3 jours à la température ordinaire. L'opération s'effectue avec un gros excès d'acétone de façon à ce que l'aldéhyde ne puisse pas réagir à nouveau sur la cétone éthylénique formée pour donner de la dibenzylidène-acétone, suivant l'équation :



Nous avons d'ailleurs constaté que cette réaction secondaire se produisait en d'autant plus fortes proportions, que la température à laquelle s'effectuait la condensation était plus élevée ainsi vers 5° cent. le rendement en benzylidène-acétone atteignait 85 % alors qu'à 20°, seulement, il n'était plus que de 60 %.

La benzylidène-acétone ainsi préparée avait les constantes suivantes :



Hydrogénation sous pression réduite

La première hydrogénation a été effectuée dans les conditions les plus ménagées de température et de pression avec, comme catalyseur, du noir de platine monté sur ponce.

Température du catalyseur : 155-160°.

Pression à l'intérieur de l'appareil : 20 mm.

La température du catalyseur est donc peu supérieure à celle d'ébullition du corps à hydrogéner sous cette pression (10° au-dessus environ), nous avons ainsi toute chance d'isoler la quantité maximum d'énol si l'hydrogénation s'effectue dans le sens prévu :



Vitesse de passage du produit sur le catalyseur 6 à 8 g. à l'heure.

Après passage d'une trentaine de grs, environ, nous arrêtons l'opération. Le produit condensé ne cristallise plus, même introduit dans un mélange réfrigérant. Rectifié rapidement dans des récipients en pyrex sous 18 mm., il donne deux fractions :

118-122° près de la moitié sur produit initial ;

138-140° probablement le produit initial.

Examen de la première fraction

La première fraction ne fixe pas sensiblement le brome et donne une semicarbazone bien cristallisée

qui, après purification, fond à 140-142°. Il doit donc s'agir de la benzylacétone produite par l'hydrogénation de la double liaison de la cétone éthylénique primitive, la fonction cétone étant restée intacte. L'indice de cette première fraction est de $N^{15} = 1,5243$, une certaine quantité traitée par un peu de potasse puis lavée et rectifiée à nouveau accuse un abaissement assez sensible de l'indice, ce qui semble montrer qu'il existe une certaine quantité de forme énolique. Il s'agissait maintenant de doser sa proportion par rapport à la forme cétonique.

Indice d'hydroxyle : La première fraction pouvant renfermer une certaine quantité de benzylacétone-énol, à côté de la cétone elle-même (l'hydrogénation jusqu'à la phase alcool étant peu probable par suite de la faible pression employée), il était nécessaire de doser immédiatement après l'hydrogénation la teneur en énol du mélange céto-énolique.

Nous nous sommes adressé pour cela à la méthode de Zerewitinoff (1) modifiée et mise au point par MM. Grignard et Blanchon (2), les autres méthodes de dosage au brome (3), à l'ammoniaque (4), ou à la soude (5), provoquant une tautomérisation rapide des énols et ne s'appliquant que dans des cas bien spéciaux.

Le principe de la méthode de Zerewitinoff est le suivant :

(1) ZEREWITINOFF, *Berichte*, 1908, **41**, 2233.

(2) BLANCHON, thèse, Faculté des Sciences, Lyon 1930.

(3) MEYER, *Berichte*, 1920, **53**, 1410.

(4) HAUTZSCH, *Berichte*, 1920, **53**, 243.

(5) DUMOTH, *Berichte*, 1902, **35**, 4041.

On fait réagir le corps hydroxylé sur un magnésien ou mieux sur un zincique (6) ; il se produit un dégagement d'hydrocarbure suivant l'équation :



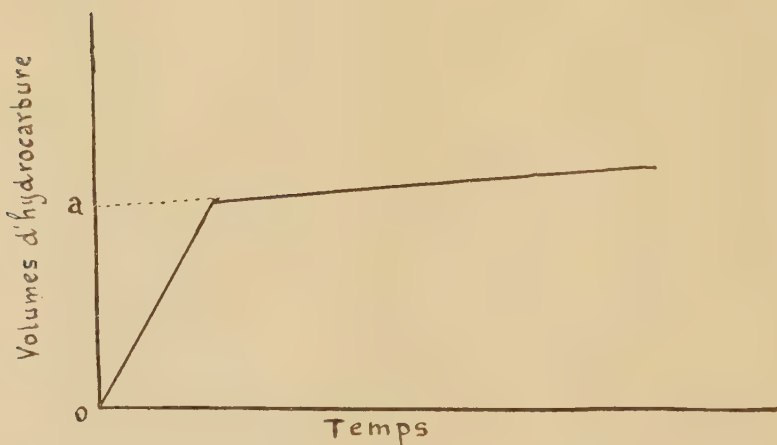
Ce gaz est recueilli dans un tube gradué où l'on mesure son volume. D'après ce volume d'hydrocarbure, ramené aux conditions normales, on peut déduire facilement la quantité de forme hydroxylée contenue dans la substance, la précision de la méthode étant de l'ordre de 4 à 5 % (pour plus de détails sur le mode opératoire, consulter la thèse de Delarue, Faculté des Sciences, Lyon, 1930).

Lorsque l'on veut doser l'énol dans un mélange céto-énolique, il est préférable d'utiliser un zincique, l'iodure de zinc éthyle par exemple, que l'on prépare facilement par action du couple Zn-Cu sur l'iodure d'éthyle. A. Job et Reich (1) ont montré, en effet, que les zinciques n'avaient pas d'action énalisante immédiate sur les cétones, contrairement aux magnésiens, ils n'énolisent que lentement, quoiqu'avec des vitesses variables suivant les cétones. Par suite, en représentant le phénomène sur un graphique, les volumes gazeux dégagés étant portés en ordonnées et les temps en abscisses, on obtient une courbe constituée par deux portions de droites : une presque verticale, correspondant au dégagement gazeux instantané dû à l'énol préexistant, l'autre, légèrement inclinée sur l'horizontale, et représentant le dégagement gazeux produit

(6) JOB et REICH, *Bull.*, 1923, **33**, 1415.

(1) JOB et REICH : *Loc. cit.*

par une énoilisation très lente. Le prolongement de cette deuxième partie de courbe jusqu'à l'axe des ordonnées donne un point qui représente le volume réel d'hydrocarbure correspondant à l'énoil existant dans le mélange céto-énoilique au début de l'expérience.



Nous avons effectué en premier lieu un dosage d'hydroxyle sur de la benzylacétone pure, pour constater s'il existait, à l'état normal, une certaine quantité de forme énoilique, en équilibre avec la forme cétonique. On sait, en effet, que certaines cétones renferment normalement une petite quantité d'énoil variable pour chacune d'elles ⁽¹⁾; pour la benzylacétone, nous avons trouvé 4 à 5 % d'énoil préexistant.

L'indice d'hydroxyle de la première fraction, pris immédiatement après hydrogénation avec l'iodure de zinc éthyle donne le résultat suivant :

Substance pesée : 0 g. 695.

(1) BLANCHON : Loc. cit.

Volume théorique de C^2H^6 pour 0 g. 695 d'énol : 105 cc. 2.

Volume gazeux lu : 15 cc., corrigé à 0° et 760 mm. = 8 cc. 25 ; % en énol : 7.8 %.

Un nouvel essai dans des conditions différentes ne nous a pas donné un pourcentage d'énol supérieur :

Température du catalyseur : 170-175°. Pression : 35-40 mm.

L'indice d'hydroxyle de la première fraction donne les résultats suivants :

Substance pesée : 1 g. 170.

Volume théorique pour le même poids d'énol : 177 cc. 1 à 0° et 760 mm.

Volume lu à 12° c. : 25 cc. 5 ; corrigé à 0° et 760 mm. : 14 cc. 1 ; % en énol : 8 %.

D'autres essais effectués à des températures et pressions variables ne nous ont pas permis de dépasser 10 % en forme énolique. Des passages répétés du produit sur le catalyseur n'ont pas augmenté davantage cette teneur en hydroxyle, ce qui semble prouver que l'hydrogénation ne se poursuit pas plus loin, et que la fonction cétone reste intacte. L'indice d'hydroxyle serait donc dû à une petite quantité d'énol formée par hydrogénation en 1-4. Cette quantité est très faible car nous avons vu que la benzylacétone, stabilisée par chauffage avec un peu de potasse, contient normalement 4 à 5 % d'énol. Encore faut-il tenir compte de l'approximation de la méthode de dosage.

Conclusion

A la suite de ces résultats, on ne peut affirmer d'une façon certaine qu'une hydrogénation en 1-4 se soit produite sur la benzylidène-acétone par catalyse sous pression réduite. Néanmoins, nous avons trouvé des indices d'hydroxyle toujours supérieurs à ceux que présente la benzylacétone stable, et nous devons admettre alors qu'il s'est produit une quantité très faible d'énol. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières :

1° L'hydrogénation se fait simultanément dans les deux sens, mais avec une vitesse beaucoup plus grande pour la saturation de la liaison éthylénique.

2° L'hydrogénation se fait en 1-4, mais l'énol se tautomérise très rapidement en cétone.

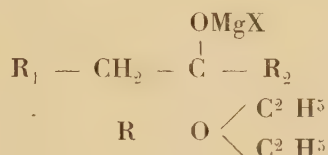
3° Enfin on peut se demander si la benzylacétone ne subit pas une légère émolisation sous l'influence de la température et du catalyseur.

Nous avons été ainsi conduits à étudier la stabilité de cet émol sur le catalyseur et son évolution dans le temps.

Etude du benzylacétone-énol

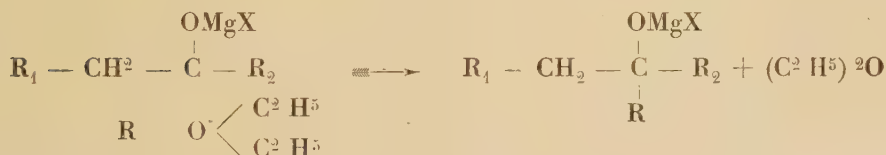
Nous avons effectué cette préparation par l'action d'un magnésien sur la cétone considérée, suivant les indications de MM. Grignard et Blanchon. Si l'on se reporte en effet à la théorie sur les complexes oxo-

nium-éthéro-magnésiens, présentée par M. Grignard (1), on peut supposer qu'un complexe de la forme



normalement formé à partir de la cétone $\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-CO-R}_2$ et du magnésien R-MgX , est susceptible de se doubler, comme les hydrates d'ammonium quaternaire, de trois façons différentes :

1° Les deux radicaux se détachent de l'oxygène et se soudent entre eux :

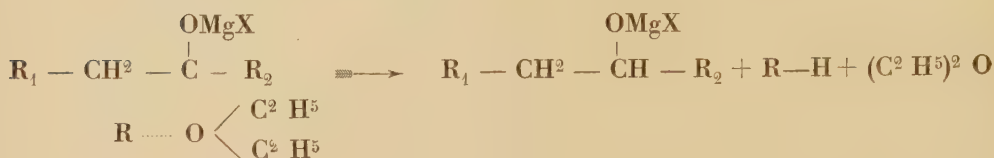


C'est le cas le plus courant qui conduit à l'alcool tertiaire.

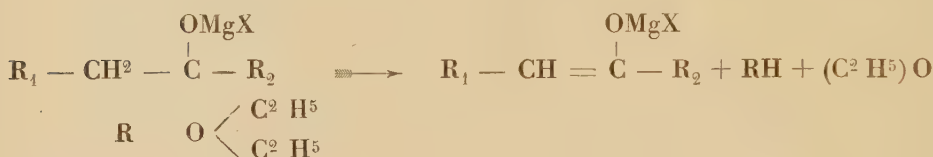
2° Les deux radicaux après s'être détachés de l'oxygène restent séparés ; pour qu'ils deviennent stables, il faut que l'un cède un atome d'hydrogène à l'autre. Si l'hydrogène est cédé par le radical R, il se dégage un hydrocarbure éthylénique et l'on obtient finale-

(1) GRIGNARD, *Bull.* 1926, Conférence.

ment l'alcool secondaire provenant de la réduction de la cétone primitive :



3° Si la stabilité est rétablie grâce à la cession d'un atome d'hydrogène par la chaîne cétonique, il se dégage un hydrocarbure saturé et c'est alors l'énol qui prend naissance :



On a donc intérêt à opérer avec un magnésien éno-
lisant le plus fortement possible la cétone.

D'après les auteurs précités, ce sont, d'une manière très générale, les magnésiens de radicaux secondaires et tertiaires ; mais ces derniers sont moins faciles à préparer.

Des mesures d'énolisation faites avec deux magnésiens sur la benzylacétone nous ont donné les résultats suivants :

Avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ éno-
lisation : 23 %.

Avec le bromure d'isopropyl magnésium : 38 %.

Comme agent d'énolisation il était donc tout indiqué d'avoir recours au bromure d'isopropyl magnésium.

La benzylacétone a été préparée par hydrogéné-
tion catalytique de la benzylidène-acétone avec le

nickel noyé suivant les indications de Cornubert (1) ; c'est d'ailleurs une excellente méthode de préparation générale de ces cétones à partir des cétones éthyléniques correspondantes faciles à préparer par condensation.

Nous avons opéré dans l'alcool éthylique à 90 % avec, comme catalyseur, le nickel actif, préparé suivant la méthode de Brochet (2). L'appareil à hydrogénéer est constitué par un ballon à deux tubulures monté sur un appareil à agitation, il est relié d'une part, à un gazomètre plein d'hydrogène pur et permettant de mesurer la quantité de gaz absorbé, d'autre part, à un tube en U contenant un peu de mercure pour indiquer la pression à l'intérieur du ballon et permettre de régler convenablement la rentrée de l'hydrogène.

L'hydrogénation s'effectue vers 60°, température que l'on maintient à l'aide d'une petite flamme placée sous le ballon, de cette façon l'absorption d'hydrogène est assez rapide. Le rendement de l'opération est quantitatif, la fonction cétone n'étant pas du tout touchée en ne faisant absorber que la quantité théorique d'hydrogène.

Nous signalons en passant que la méthode au noir de platine (3) convient également très bien pour l'obtention des cétones saturées.

(1) CORNUBERT, *C. R.*, **159**, 75.

(2) BROCHET, *Bull.*, 1915, **17**, 50.

(3) VAVON, *C. R.*, 1912, **154**, 1705.

Préparation du benzylacétone-énol

La préparation de l'énol d'après les indications de MM. Grignard et Blanchon (2) comprenait les phases suivantes :

1° Préparation du magnésien du bromure d'isopropyl.

2° Formation de l'alcoolate et de l'énolate magnésien mixte par action directe de la cétone sur le bromure d'isopropyl magnésium.

3° Acétylation de ces produits et libération de l'énol.

OPÉRATION : Nous avons additionné à la quantité théorique de bromure d'isopropyl magnésium, préparé par la méthode habituelle et en tenant compte du rendement en magnésien, 100 g. de benzylacétone pure dissoute dans son volume d'éther anhydre. La réaction est très violente, on la conduit de façon à laisser monter la température jusqu'à douce ébullition (40°) pour assurer une énolisation maxima ; cette addition terminée on chauffe encore une demi-heure environ, puis on laisse revenir à la température ordinaire.

Acétylation du mélange : Le mélange d'énolate et d'alcoolate magnésien est alors transformé en acétate par le chlorure d'acétyle. Ce traitement doit être effectué avec précaution car la réaction est très vive et l'énolate serait détruit en grande partie.

(2) GRIGNARD et BLANCHON, *loc. cit.*

On commence donc par bien refroidir la solution magnésienne, vers 0°, puis on ajoute très lentement, surtout au début, le chlorure d'acétyle dilué dans l'éther anhydre. Il se produit une précipitation des sels de magnésium et, après addition totale du chlorure d'acétyle, on verse le tout dans de l'eau glacée additionnée de bicarbonate pour neutraliser l'acide résultant de l'hydrolyse partielle de l'acétate d'énol ou d'un peu de chlorure d'acétyle qui n'a pas réagi.

La couche huileuse 70 g. environ extraite à l'éther, lavée et séchée donne, par rectification sous pression réduite (18 mm.), 4 fractions :

118-125° : 30 g. environ.

128-135° : 5 g.

140-150° : 10 g.

225-230° (non corr.) : 20 g. > 230° *goudrons*.

Les pertes durant les manipulations sont assez importantes, car l'on est obligé d'opérer rapidement pour avoir un énol qui n'ait pas trop évolué.

L'indice d'hydroxyle de la première fraction pris avec de l'iodure de zinc éthyl nous donne un faible pourcentage en forme hydroxylée (15 à 20 % environ). Cette même fraction donne une semicarbazone (F : 140-142°) et ne peut pas se saponifier par la potasse alcoolique ; il s'agit donc d'un mélange céto-énolique de benzylacétone, pauvre en énol. Cette tautomérisation est due probablement à une acidité accidentelle au cours des manipulations, après hydrolyse de l'énol, ou encore à la grande fragilité de cet énol.

La deuxième fraction, rectifiée à nouveau, ne passe pas à point fixe, elle possède un indice de saponification, mais plus faible que celui de l'acétate d'énol, il s'agit vraisemblablement d'un mélange de cétone et d'acétate d'énol, non hydrolysé au cours du traitement par l'eau, ce dernier corps bouillant peu au-dessus de l'énol, et par conséquent de la cétone, sa séparation à l'état de pureté est difficile.

La troisième fraction est constituée, comme on le verra plus loin, par de l'acétate d'alcool tertiaire produit normal de la réaction.

Enfin la quatrième fraction, d'après son point d'ébullition très élevé, semble provenir de la condensation de deux molécules de cétone. MM. Grignard et Fluchaire ⁽¹⁾ ont en effet mis en évidence le pouvoir de condensation des alcoolates magnésiens vis-à-vis des cétones et ils ont constaté que l'alcoolate ne jouait pas seulement le rôle de catalyseur mais était décomposé par le cétole formé, à caractère plus acide, qui se transformait alors en cétolate magnésien mixte.

Ce cétolate en présence des chlorures ou anhydrides d'acides ne s'éthérifie pas mais subit une déshydratation qui effectue aux dépens du $\text{—CH}_2\text{—}$ voisin du —C—O

Nous avons donc eu une forte condensation de cétone par l'alcoolate tertiaire formé. Cette aptitude à la condensation est probablement une propriété particulière à la benzylacétone, car cette réaction n'a été vérifiée qu'assez rarement au cours de préparations

(1) GRIGNARD et FLACHAIRE, *Annales de Ch.*, 1928, **10**,

d'alcoolates tertiaires à partir d'une cétone et d'un magnésien. Il faut cependant signaler que certaines cétones se comportent vis-à-vis des magnésiens de la même façon que la benzylacétone, et en particulier, nous pouvons citer la méthylheptenone naturelle (1), la butylidène-acétone (2), l'isophorone (3) ; toutes ces cétones donnent en proportions variables, des produits de condensation formés par l'union de deux molécules de cétone avec départ d'une molécule d'eau, lorsqu'on cherche à les faire réagir sur un magnésien.

Cette réaction secondaire est également une cause de mauvais rendement en énol, le cétol produit par condensation a, en effet, des propriétés acides et doit décomposer, en premier lieu, l'énolate moins stable que l'alcoolate tertiaire, d'où libération de l'énol qui se tautomérise par la suite.

Il sera donc utile, pour la prochaine opération, d'utiliser un gros excès de magnésien, pour transformer le cétol en cétolate, sans qu'il y ait destruction de l'énolate formé au cours de la réaction.

NOUVEL ESSAI DE PRÉPARATION AU BENZYLACÉTONE-ÉNOL

Nous opérons alors avec un fort excès de bromure d'isopropyl magnésium 1 molécule 1/2 pour 1 molécule de cétone. Le magnésien est dissous dans 300 cc. d'éther pour avoir une solution concentrée et la benzylacétone ajoutée pure, de façon à avoir une réaction rapide et une émolisation maxima.

(1) GRIGNARD et ESCOURROU, *C. R.* 1923, 176, 1860.

(2) GRIGNARD et DUBIEN, *C. R.*, 1923, 177, 299.

(3) GRIGNARD et DELARUE, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1931.

L'acétylation a été effectuée cette fois au moyen de l'anhydride acétique en quantité calculée d'après le poids de magnésien mis en opération ; l'addition d'anhydride dilué dans l'éther anhydre est effectuée très lentement, surtout au début, dans le ballon contenant le mélange d'alcoolate et d'énolate, refroidi préalablement vers 0° et maintenu à cette température par un mélange réfrigérant. Le contenu du ballon se prend alors en une masse blanche par suite de la précipitation des sels magnésiens et, après addition totale de l'anhydride acétique, on verse le magma dans une solution saturée de bicarbonate refroidie par des fragments de glace.

La couche huileuse d'un poids de 55 g. environ pour 80 g. de cétone traitée donne plusieurs fractions à la rectification sous pression réduite.

Examen de la première fraction : 118-125°; poids : 15 g. Rectifiée à nouveau elle passe dans l'intervalle 121-125° en moyenne partie. Son indice d'hydroxyle pris immédiatement après la rectification avec $\text{C}^2\text{H}^5 \text{ Zn I}$, correspond à 62 % d'énol ; nous avons donc un mélange céto-énolique de benzylacétone assez riche en énol, une partie s'étant toutefois tautomérisée depuis l'hydrolyse de l'acétate (le premier dosage d'hydroxyle a été effectué une heure et demie après l'hydrolyse, par suite du temps nécessité par les manipulations).

Comme l'indiquent d'ailleurs les dosages faits à intervalles réguliers, l'énol évolue rapidement en fonction du temps :

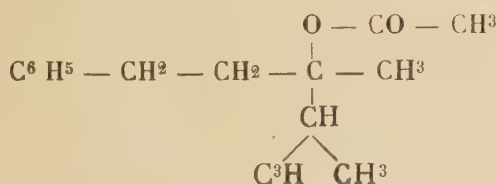
Temps	Poids de substance	Volume a 14°	Volume a 760 %	Vol. theorique	% en émol
0	0,230	43 cc.	21,5	34,8	62
1/2	0,330	53	26,5	49,8	53
1	0,313	44	22	47,3	46
1 1/2	0,222	26	13	33,6	38
2 1/2	0,197	14	7	29,8	23
3 1/2	0,310	15	7,5	46,7	16
4 1/2	0,532	18	9	80,5	11
5 1/2	0,627	14	7	94,9	7

La tautomérisation lente vers la fin est très rapide au début, ce qui nous explique pourquoi nous n'avons pas pu obtenir un mélange céto-énolique plus riche en émol.

Si nous traçons la courbe d'évolution de cet émol en fonction du temps, on constatera qu'en la prolongeant d'une longueur correspondant à 1 heure 1/2 sur l'axe des temps, à partir du temps 0, on obtient un émol à près de 90 % de pureté.

Deuxième fraction : 128-135° ; poids 10 g. Elle est constituée, comme nous l'avons déjà signalé, par un mélange de cétone et d'acétate d'émol non hydrolysé, les points d'ébullition de ces corps étant trop voisins pour pouvoir les séparer convenablement.

Troisième fraction : 145-150°, sous 18 mm.; poids 5 g. environ. Elle est constituée par de l'acétate d'alcool tertiaire produit normal de la réaction du bromure d'isopropyl magnésium sur la benzylacétone.



Indice de saponification trouvé : 236 ; calculé : 239.

Le faible rendement en alcool tertiaire de cette réaction est dû, d'une part, à l'énolisation (38 %) et, d'autre part, à la condensation de la cétone qui s'effectue dans une proportion de 30 % environ de la cétone primitive.

La saponification par la potasse alcoolique de cette fraction permet d'isoler un liquide visqueux se décomposant même sous un bon vide :

$$\text{Eb}_{6\frac{1}{2}} = 118 - 120^\circ$$

Quatrième fraction :

$$\text{Eb}_{6\frac{1}{2}} = 210 - 212^\circ \quad \text{poids 16 gr.}$$

Comme nous l'avons déjà signalé, cette fraction est le résultat de la condensation de deux molécules de cétone avec départ d'une molécule d'eau. C'est une huile lourde visqueuse, ne donnant pas de dégagement d'hydrocarbure avec les magnésiens (donc pas d'OH dans la molécule) fixant facilement le brome en solution dans CCl_4 .

Son poids moléculaire pris par cryoscopie dans le benzène donne 266 (théorie 278), on peut donc vraisemblablement lui attribuer la formule :



Analyse : Substance 0,153.

Pour $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}$, C % calculé : 86,32 ; trouvé : 86,1.

H % calculé : 7,91 ; trouvé : 7,6.

Ce corps possède les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{6\frac{1}{2}} = 210 - 212^\circ$$

$$\text{N}_{25^\circ,5}^{\text{D}} 1,5609 \quad d_{15^\circ\text{C}} = 1,026$$

$$\text{RM} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 3} \frac{\text{M}}{d} = 87,72 \quad \text{calculée : 86,90}$$

Cette exaltation dans la réfraction moléculaire est due à la présence dans la molécule d'un système de deux doubles liaisons conjuguées.



L'indice de brome de ce corps nous indique qu'il possède bien une seule double liaison :

Substance : 0 g. 323.

Br calculé pour 1 double liaison : 0,185.

Br trouvé pour 1 double liaison : 0,191.

En résumé, l'action du bromure d'isopropyl magnésium sur la benzylacétone donne, d'une part, une assez forte proportion de benzylacétone-énol peu stable et qui se tautomérise rapidement, d'autre part un produit de condensation formé par l'union de deux molécules de cétone avec élimination d'une molécule d'eau. Enfin la réaction normale donnant l'alcool tertiaire ne se produit qu'en faible proportion (10 % environ).

Passage du mélange céto-énolique sur le catalyseur

Nous avons voulu étudier ici la façon dont se comporterait l'énol par passage sur le catalyseur dans les conditions semblables à celles que nous avons utilisées pour l'hydrogénation de la benzylidène-acétone. Dans ce but, nous avons fait passer une partie du mélange céto-énolique obtenue précédemment dans l'appareil d'hydrogénation et pris sa teneur en hydroxyle avant et après l'opération.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

Température du catalyseur : 160-170° ; pression : 40-50 mm.

Poids du mélange introduit : 8 g.; vitesse de passage, teneur en éno1 : 53 %.

Teneur en éno1 après opération : 22 %.

Le pourcentage en éno1 du mélange a donc fortement diminué par passage sur le catalyseur. Dans le même temps, le mélange céto-éno1ique, abandonné à lui-même, a passé, seulement, de 53 à 46 %, en éno1; l'évolution a donc été beaucoup plus rapide sur le catalyseur au platine.

Malgré cette différence de vitesse d'évolution on ne peut pas conclure à une destruction totale de l'éno1 par le catalyseur, il est donc probable que si l'hydrogénation de la benzylidène-acétone s'était effectuée en majeure partie en 1-4, nous aurions retrouvé à la sortie de l'appareil une proportion plus importante d'éno1 que celle que nous avons obtenue.

On doit donc admettre que s'il se produit un peu de benzylacétone-éno1 dans l'hydrogénation sous pression réduite de la benzylidène-acétone, l'hydrogène se fixe surtout sélectivement sur la double liaison éthylénique, la fonction cétonique restant intacte.

IV

HYDROGENATION DU PHENYLPENTANEDIENE

L'hydrogénation de corps à chaîne purement carbonée et à doubles liaisons conjuguées a été effectué sur un certain nombre de diènes dont nous avons cité quelques exemples au début de cette étude, se rapprochant davantage du corps que nous allons étudier, nous signalons que le phénylbutadiène $C^6H^5-CH=CH-CH=CH^2$ traité par le sodium et l'alcool fixe une molécule d'hydrogène en 1-4 pour donner le phényl-1 butène-2 (1), alors que le même corps hydrogéné par la méthode d'Adams donne le phénylbutène-1, par une hydrogénation de la molécule en 3-4, et cela, que l'on parte d'un isomère ou de l'autre, l'isomère cis se réduisant cependant plus facilement que l'isomère trans (2).

Toutefois, d'autres essais d'hydrogénation catalytique effectués sur des corps à doubles liaisons conjuguées et à chaîne purement carbonée montrent que cette méthode réalise parfois une fixation en 1-4, partielle ou totale. Lebedew (3) hydrogène, par le noir de platine, l'isoprène, obtient une fixation partielle, en 1-4, accompagnée d'hydruration en 1-2 et 3-4. Ces mêmes auteurs signalent que dans l'hydrogénation des carbures tétrasubstitués,

(1) KLAGES, *Berichte*, 1904, **37**, 2310.

(2) MUSKAT et KNAPP, *Berichte*, 1931, p. 779.

(3) LEBEDEW, *Journ. Soc. Ch. Russe*, 1927, **59**, 981-1011.

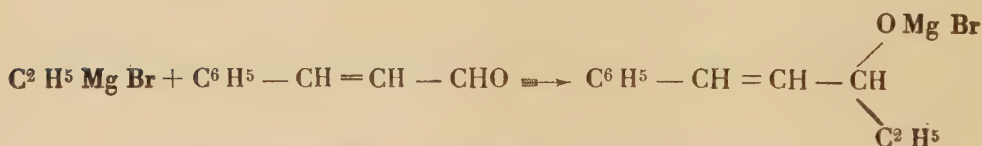


tels que le diisocrotyle $(\text{CH}^3)^2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = (\text{CH}^3)^2$, ils ont observé la fixation de la première molécule d'hydrogène exclusivement en 1-4, la deuxième molécule se fixant avec une vitesse différente en 2-3.

Devant ces résultats assez divergents nous avons pensé, avec M. Grignard, qu'il convenait d'étudier comment se comporteraient ces corps à doubles liaisons conjuguées, vis-à-vis de l'hydrogénation sous pression réduite. Il paraissait, en effet, possible, grâce à la sélectivité de la méthode, d'obtenir une fixation partielle de l'hydrogène, en opérant dans les conditions les plus ménagées.

HYDROGÉNATION SOUS PRESSION RÉDUITE DU PHÉNYLPENTANE DIÈNE

Nous avons préparé ce corps par action du bromure d'éthyl magnésium sur l'aldéhyde cinnamique et décomposition du complexe ainsi formé par l'acide sulfurique dilué (1).



Par hydrolyse et déshydratation au moyen de l'acide sulfurique à 30 %, on obtient :



C'est un liquide incolore quand il est fraîchement distillé $\text{Eb}_{16} = 115-116^\circ$, $\text{D}_4^{13} = 0,958$. Il se colore ra-

(1) KLAGES, *Berichte*, 1907, **40**, 1769.

piquement en jaune à la lumière, par suite de la formation de produits de polymérisation.

Ces corps à doubles liaisons conjuguées présentent au point de vue de la réfraction moléculaire une exaltation très nette. Cette exaltation observée pour la première fois par Brühl (1) sur les combinaisons cinamiques, sera un indice précieux pour déterminer où se sera effectuée l'hydrogénation. Si celle-ci se produit en 1-4 pour donner le phénylpentène-2



le système de doubles liaisons conjuguées disparaît et par suite la réfraction moléculaire doit subir une chute brusque pour se rapprocher de la valeur théorique. Cependant si l'hydrogénation ne se produit que sur une seule double liaison, celle en 3-4 par exemple, le corps monoéthylénique obtenu possède encore un système de doubles liaisons conjuguées dites « croisées » (une liaison éthylénique de la chaîne latérale conjuguée à une double liaison du noyau) et l'on doit constater alors une exaltation analogue à celle produite par un système conjugué ordinaire (2).

Dans le cas du phénylpentane diène nous avons non seulement une conjugaison ordinaire mais un système de 3 doubles liaisons conjuguées appelées doubles liaisons conjuguées « accumulées » (3) (les 2 doubles liaisons de la chaîne latérale conjuguées entre elles et avec une double liaison du noyau). Dans ce cas, d'après Einsenlder, nous devons constater une

(1) BRÜHL, *Berichte*, 1907, **40**, 833.

(2) CORNUBERT, *Revue générale des Sciences*, 1922, p. 433-438.

(3) AUWERS et EISENLOHR, *Cent* : 1911, **2**, 518.

exaltation en général triple de celle des conjugaisons simples. Nous avons trouvé en effet :

Indice du phénylpentane diène préparé :

$$n_D^{17} = 1,60510. \quad d_{13, C} = 0,938$$

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 52,88 \quad \text{calculée : } 48,46.$$

L'exaltation se chiffre par 4,42 et manifeste donc bien l'existence d'un système de liaisons accumulées.

Le brome se fixe en général sur ces corps comme l'hydrogène, d'abord en 1-4, puis sur la double liaison résultante (1). Cependant un certain nombre d'exceptions sont signalées dans la littérature chimique où la fixation du brome se fait dans toutes les positions. En tout cas, dans le cas des corps à doubles liaisons conjuguées, on constate en général un pourcentage en brome fixé inférieur à la théorie.

Pour le phénylpentane diène : substance pesée : 0,205.

Br théorique pour Br² par molécule 0,227.

Br théorique pour 2 Br² par molécule 0,454.

Brome trouvé 0,336.

Hydrogénation du phénylpentane diène sur le nickel

L'hydrogénation a été effectuée dans des conditions très ménagées de température et de pression : température du catalyseur, 150°; pression, 20 mm.; vitesse de passage, 6 à 8 g. à l'heure.

A la rectification du distillat sous 16 mm., on sépare 2 fractions distinctes :

(1) THIELE, *Annalen*, 1899, **308**, 399.

85-90° la moitié du produit condensé ;

115-116° produit initial non hydrogéné.

Examen de la fraction 85-90°

L'hydrogénation du phénylpentane diène pouvait nous donner 3 isomères monoéthyléniques, ou encore le carbure saturé, le phénylpentane, au cas où l'hydrogénation aurait eu lieu sur les deux liaisons éthyléniques.

La déviation observée au réfractomètre de Pulfrich pour cette fraction est de 32°45', ce qui correspond à un indice de réfraction de $n_D^{16} = 1,5287$.

La densité de ce liquide prise à 15° cent. est de $D^{15}_4 = 0,887$.

Il fixe facilement le brome en solution dans CCl_4 ; nous devons donc déterminer s'il s'agit d'un corps monoéthylénique unique, ou du mélange avec le carbure saturé.

Etude de la constitution du produit d'hydrogénation
(Première fraction)

La détermination de la place de la liaison éthylénique du corps obtenu par hydrogénation du phénylpentane diène a été faite par ozonisation.

Les méthodes d'oxydation généralement employées, directes ou indirectes pour provoquer la rupture des liaisons éthyléniques, sont brutales et s'accompagnent souvent d'isomérisation, en outre le rendement en produit d'oxydation est quelquefois insignifiant et si l'on se trouve en présence d'isomères dont l'un est en faible quantité par rapport à l'autre on risque de ne pas apercevoir les produits d'oxydation du premier.

Comme dans notre cas nous pensions nous trou-

ver en présence d'isomères, nous avons préféré employer une méthode beaucoup plus douce basée sur l'emploi de l'ozone.

Harries ⁽¹⁾, dans ses nombreuses études sur la fixation de l'ozone sur les composés non saturés, a démontré qu'il y avait d'abord addition d'une molécule d'ozone à chaque double liaison. Ces ozonides sont décomposables, plus ou moins facilement, par l'eau, avec production d'acides et d'aldéhydes ou cétones, ces produits de coupure peuvent être alors caractérisés par les méthodes ordinaires.

Ozonisation : Elle a été effectuée en solution dans le tétrachlorure de carbone sec. L'ozone était produite par un appareil composé de trois groupes de 2 tubes Berthelot-Guntz reliés en parallèle et soumis à une différence de potentiel de 8.000 volts environ.

Les tubes de Berthelot sont suspendus dans des bouchons remplis d'une solution de sulfate de nickel qui constitue l'armature extérieure, tandis que l'armature interne est formée par la même solution remplissant les tubes intérieurs. Les trois groupes de tubes sont reliés entre eux par des canalisations en verre s'emboîtant les unes dans les autres, les joints étant réalisés par du mercure.

L'oxygène envoyé dans l'ozoniseur est préalablement desséché par passage dans deux flacons contenant de l'acide sulfurique concentré. Le gaz, après avoir été soumis à l'effluve, vient barboter dans la solution de la substance à oxyder dissoute dans le

(1) HARRIES, *Berichte*, 1905, **38**, 1635 ; 1909, **42**, 3305 ; 1912, **45**, 936 ; *Lieb. Annalen*, 1910, **374**, 288 ; 1915, **410**, 1.

tétrachlorure de carbone pur et sec. La durée de passage de l'oxygène ozonisé dépend évidemment de sa teneur en ozone et de la constitution de la substance. L'opération est considérée comme terminée lorsque l'ozone, reconnaissable à son odeur et à son action sur un papier imprégné d'iodure de potassium, s'échappe en fortes proportions.

Le tube contenant la solution de la substance dans CCl_4 a été fortement refroidi par de la glace, pendant toute la durée du passage de l'ozone ; certains ozonides se décomposent, en effet, spontanément avec explosion, même à une température de 20 à 30°.

Décomposition de l'ozonide : L'ozonisation terminée, le solvant est éliminé lentement, sous le vide, sans chauffage extérieur. L'ozonide se présente alors sous forme d'une huile jaunâtre, à odeur forte et piquante. Sa décomposition a été effectuée en le versant d'abord dans de l'eau glacée, puis après quelques instants de contact, en le chauffant progressivement au bain-marie jusqu'à ébullition. Ce chauffage est prolongé plusieurs heures jusqu'à ce que la réaction aldéhydique, que l'on avait constaté dès le début de l'hydrolyse de la solution, ne soit presque plus sensible au réactif de Schiff. Nous nous proposons en effet de transformer entièrement les produits de coupure en acides, par ébullition prolongée avec l'eau oxygénée produite par la coupure de l'ozonide, dans la solution même de décomposition, et de caractériser ultérieurement ces acides.

Par refroidissement la solution aqueuse contenant les produits de destruction de l'ozonide laisse dépo-

ser de petits cristaux incolores F : 121-122, point de fusion de l'acide benzoïque. Le point de fusion exact de cet acide, pourtant très sensible aux impuretés, semble nous indiquer « à priori » qu'il n'y a pas eu formation simultanée d'acides aromatiques à 1 ou 2 carbones de plus provenant des coupures en 2-3 ou 3-4, par suite que la coupure 1-2 s'est seule produite et que l'hydrogénation a porté sur la double liaison en 3-4.

Détermination des produits de coupure

Pour étudier la composition du mélange d'acides contenus dans la solution provenant de la destruction de l'ozonide, nous avons utilisé une méthode, décrite par Behrens (1), basée sur les coefficients de partage des acides entre l'eau et l'éther. M. Collonge (2) ayant utilisé avec succès le benzène comme second solvant, nous avons pris également ce carbure plus facile à manipuler, sans perte, que l'éther.

Nous déterminons donc l'acidité totale de notre solution aqueuse, après l'avoir refroidie vers 2° pour faire cristalliser tout l'acide benzoïque et l'avoir séparé par filtration. Cette acidité a été trouvée de 11 g. 88 au litre exprimée en acide butyrique.

50 cc. de cette solution sont agités avec 50 cc. de benzène et laissés en contact un certain temps. Les acidités respectives des deux couches déterminées par la KOH N/10 sont alors trouvées de :

Couche benzénique : 6 g. 090 p. 1000 cc. (exprimée en acide butyrique).

(1) BEHRENS, *Zeit. analyt. Ch.*, 1926, **69**, 97.

(2) COLLONGE, thèse Lyon, 1931.

Couche aqueuse : 7,409.

Coefficient de partage : 0,822.

Une solution aqueuse d'acide butyrique de même acidité au litre a un coefficient de partage de 0,787 alors que celui de l'acide propionique n'est que de 0,144.

Le coefficient trouvé pour la solution aqueuse est donc voisin de celui de l'acide butyrique et même un peu supérieur (à cause de la faible quantité d'acide benzoïque restée en solution qui augmente le coefficient de partage comme nous l'avons vérifié). Nous avons donc dans notre solution uniquement de l'acide butyrique car la moindre quantité d'acide propionique aurait suffi pour abaisser rapidement ce coefficient.

La solution aqueuse neutralisée exactement par la soude après avoir été concentrée au bain-marie donne avec une solution de nitrate d'argent un précipité blanc dont l'analyse nous montre qu'il s'agit bien du butyrate d'Ag.

Sel d'argent : 0 g. 638 ; Ag trouvé : 0 g. 343, soit 53,7 %.

Ag % calculé pour $C^4H^7O^2Ag$: 54,44.

Ag % calculé pour $C^3H^5O^2Ag$: 59,67.

L'analyse du sel d'argent obtenu avec les cristaux recueillis précédemment et caractérisés comme étant de l'acide benzoïque donne :

Sel d'argent 0,346 ; Ag trouvé % : 45,9.

Calculé pour $C^6H^5CO^2Ag$: 46,22.

Calculé pour $C^6H^5CH^2CO^2Ag$: 43,51.

Il s'agit donc bien de l'acide benzoïque.

L'analyse des produits de coupure de l'ozonide nous montre donc que celle-ci s'est produite en position α du noyau, donc que le corps monoéthylénique obtenu par hydrogénation du phénylpentane diène est le phényl-1 pentène-1 $C^6H^5 - CH = CH - CH^2 - CH^2 - CH^3$

Si l'on calcule la réfraction moléculaire à l'aide des constantes déterminées sur la première fraction du mélange réduit, à savoir :

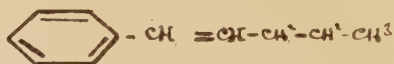
$$n_D^{16} = 1,5287$$

$$D^{15}_D = 0,887$$

$$\text{on trouve : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 50,74 \quad \text{calculé : } 48,93.$$

$$\text{Exaltation : } 50,74 - 48,93 = 1,81.$$

La valeur de cette exaltation, bien inférieure à celle du diène primitif, nous confirme qu'il s'agit d'une conjugaison simple, ou, plus exactement, d'une « conjugaison croisée » :



Conclusion

L'hydrogénation sous pression réduite du phénylpentane diène ne nous a donc pas permis d'observer de fixation en 1-4, sur le système de doubles liaisons conjuguées, mais seulement une hydrogénation sélective de l'une des deux doubles liaisons.

Il semble donc probable que l'hydrogénation de ces carbures par les méthodes catalytiques, si peu énergiques soient-elles, est impossible en position 1-4. Cependant, comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, ce mode d'hydrogénation catalytique a été obtenu, mais uniquement sur des carbures possédant des substituants nombreux sur les carbones du sys-

tème conjugué, et il semble que, dans ces cas là, l'hydrogénation soit orientée par les substituants qui jouent alors un rôle prépondérant, le système conjugué passant alors au second plan. Dans les autres cas où l'action de substituants nombreux ne se fait pas sentir, le système de doubles liaisons conjuguées s'hydrogène normalement en ses points de moindre saturation : 1-4, par les méthodes à l'hydrogène naissant, où ce gaz est produit à l'état plus ou moins atomique ; et, dans les autres positions, avec les méthodes catalytiques où l'hydrogène est à l'état activé, mais moléculaire, les deux atomes de chaque molécule ne pouvant guère se trouver simultanément dans le champ d'attraction de deux atomes de carbone éloignés l'un de l'autre comme le sont ceux en position 1-4.

Les deux atomes de chaque molécule d'hydrogène se fixent alors sur deux carbones voisins etaturent les deux doubles liaisons du système conjugué l'une après l'autre, d'où possibilité avec une méthode sélective, comme l'hydrogénation sous pression réduite, d'arrêter la fixation de l'hydrogène à sa première phase.

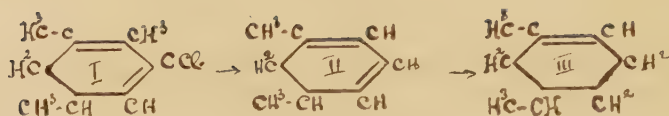
TROISIÈME PARTIE

Hydrogénations sélectives de corps halogénés

Un certain nombre de chimistes ont déjà remarqué qu'au cours de leurs hydrogénations il était parfois possible d'isoler les phases intermédiaires résultant de la fixation progressive de l'hydrogène pour arriver au composé complètement saturé.

Ainsi Anvers et Peters ⁽¹⁾ signalent que dans la réduction du diméthyl-1-3 chloro-5 cyclohexadiène-3-5 (I) par le sodium en présence d'éther humide, ils obtiennent le diméthyl-1-3 cyclohexadiène-3-5 (II), puis par action prolongée du sodium ilsaturent seulement une des doubles liaisons et aboutissent au corps monoéthylénique (III) diméthyl-1-3 cyclohexène-3 :

(1) AUWERS et PETERS, *Berichte*, 1910, **43**, 3111.



Ipatiew (1), en hydrogénant des phénols contenant une chaîne latérale non saturée, constate qu'en opérant avec le cuivre, comme catalyseur, et sous pression, la chaîne latérale est seule hydrogénée et exige une température de 270 à 300°. Avec l'oxyde de nickel, comme catalyseur, la chaîne latérale est réduite à partir de 100° et en élevant la température jusqu'à 185-190°, le noyau est à son tour attaqué et fixe 6 H. Par cette méthode l'anéthol a été transformé, d'abord en dihydroanéthol, puis en hexahydropropylbenzène, l'engénol en isoengénol, puis en di- et octohydroengénol.

Brochet et Cabaret (2) signalent également qu'à la pression ordinaire et sous l'influence des métaux communs (nickel), en opérant dans un appareil à agitation continue, ils transforment facilement les cétones non saturées en cétones saturées, sans que la fonction cétonique soit touchée.

Avec le noir de platine, Vavon (3) réalise la même hydrogénation en faisant absorber seulement la quantité d'hydrogène calculée pour saturer la double liaison ; il peut poursuivre l'hydrogénation jusqu'à la phase alcool saturé en introduisant des quantités croissantes d'hydrogène. De cette façon l'auteur a pu obtenir en partant de la benzylidène acétone : la phé-

(1) IPATIEW, *J. Russ.*, 1913, **45**, 1829.

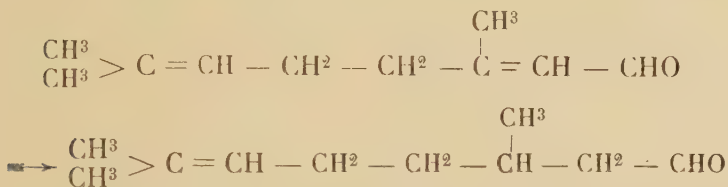
(2) BROCHET et CALORET, *Bull.*, 1915, **17**, 50.

(3) VAVON, *C. R.*, 1912, **154**, 1705.

nylbutanone, le phénylbutanol et enfin le cyclohexylbutanol.

Amstrong et Hilditch (1) parviennent également en milieu liquide à hydrogéner le citral en citronellal.

MM. Grignard et Escourrou (2), qui ont repris cette hydrogénation, sous pression réduite, obtiennent uniquement, vers 190°, du citronellal :



Un autre essai à la pression ordinaire, vers 180°, leur donne le même résultat, alors qu'Enklaar (3) qui avait effectué la réduction du citral suivant la méthode de Sabatier et Senderens, vers 300°, n'a obtenu qu'un mélange de produits aliphatiques et cycliques dont il n'a rien pu séparer.

Bourguel et Gredy (4) constatent une différence de vitesse très marquée dans l'hydrogénation des composés acétyléniques suivant que l'on passe de l'acétylénique à l'éthylénique ou de l'éthylénique au saturé. D'après ces auteurs, en opérant avec le palladium colloïdal, on hydrogène entièrement la liaison acétylénique en éthylénique, avant que celle-ci subisse un commencement de saturation, d'où sélection très marquée entre les deux phases.

Le géraniol s'hydrogène seulement en citronellol (5)

(1) AMSTRONG et HILDITCH, *Chimie et Industrie*, 1924, t. 51.

(2) ESCOURROU, thèse doctorat Lyon, 1925.

(3) ENKLAAR, *Chem. Weekblad*, 1907, 4, 322.

(4) BOURGUEL et GREDY, *Bull.* 1930, 48, 355.

(5) GRIGNARD et ESCOURROU : *Loc. cit.*

en opérant sous pression réduite, sur l'oxyde de platine, comme catalyseur.

MM. Grignard et Mingasson (1), hydrogénant les chlorures d'acides sous pression réduite avec un catalyseur à l'oxyde de platine, parviennent à arrêter la fixation de l'hydrogène à la phase aldéhyde.

Ces mêmes auteurs démontrent le mécanisme de l'hydrogénation des phénols, en isolant la forme intermédiaire cétonique avant le passage à l'alcool, et ceci quantitativement.

Dans l'hydrogénation des aldéhydes éthyléniques (2) par l'emploi d'une faible pression et d'une température modérée, on parvient à saturer seulement la liaison éthylénique, le rendement il est vrai n'est pas quantitatif, l'aldéhyde étant soumis par passage sur le catalyseur à une certaine décomposition.

On voit donc que dans la plupart des cas où l'hydrogénation s'effectue dans la molécule sur plusieurs fonctions, il est possible d'en séparer les phases successives en prenant certaines précautions, et, en particulier, par l'emploi d'une faible pression, qui permet d'opérer à température relativement basse et de saturer seulement la fonction la plus facile à hydrogéner en laissant l'autre inaltérée.

Nous avons poursuivi ces essais d'hydrogénation sélective par l'emploi d'une faible pression en opérant sur des corps possédant à la fois un halogène et une autre fonction. Nous étudierons ainsi, successivement, l'hydrogénation des cétones chlorées et des carbures éthyléniques halogénés.

(1) GRIGNARD et MINGASSON, *loc. cit.*

(2) VELON, thèse doctorat Lyon, 1930.

CHAPITRE PREMIER

HYDROGENATION DES CETONES CHLOREES

L'hydrogénation des produits chlorés semble « a priori » impossible sur un catalyseur tel que le nickel par suite de son attaque par l'hydracide libéré et sa transformation en halogénure de nickel doué de peu d'activité catalytique. Sabatier et Espil ⁽¹⁾ ont montré, en outre, que la présence d'un halogène ou d'un hydracide dans l'hydrogène est moins nuisible que leur existence à l'état de combinaison. Ainsi l'hydrogénation du benzène souillé de chlorobenzène est arrêtée rapidement et il n'y a formation que de petites quantités de cyclohexane. Par contre, si l'on hydrogène du benzène contenant 0,5 % d'iode en dissolution, la réduction se poursuit pendant plusieurs heures en même temps qu'il se dégage des vapeurs d'acide iodhydrique.

Cependant Sabatier et Senderens ⁽²⁾, en cherchant à appliquer leur méthode aux dérivés halogénés des carbures, trouvèrent qu'avec le nickel comme catalyseur la réduction s'opérait au delà de 270°. C'est, en effet, à partir de cette température que le chlorure de nickel est dissocié et le nickel actif ainsi régénéré. Ces auteurs n'obtenaient pas, d'ailleurs, le remplacement de l'halogène par un atome d'hydrogène mais

(1) SABATIER et ESPIL, *Bull.*, 1914, **15**, 778.

(2) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1904, **138**, 245.

seulement un carbure non saturé et quelquefois une destruction complète du produit.

Plus récemment MM. Grignard et Mingasson ⁽¹⁾ hydrogénèrent les chlorures d'acide. D'abord sur le nickel, en opérant au delà de 270° et sous pression réduite, ils obtinrent l'aldéhyde avec un rendement de 60 % pour les aldéhydes aromatiques ; pour les autres le rendement est bien inférieur par suite de leur altération sur le catalyseur, ce qui donne des goudrons encrassant celui-ci et l'empêchant de fonctionner. Sur l'oxyde de platine ces auteurs en opérant à plus basse température avec des pressions de l'ordre de 50 à 200 mm. obtiennent un rendement en aldéhyde, excellent dans tous les cas.

L'hydrogénation des cétones chlorées en milieu gazeux ne semble pas avoir été effectuée jusqu'à présent et l'on ne trouve que de rares exemples d'hydrogénation en milieu liquide. Cependant Busch et Schmidt ⁽²⁾, au cours de leurs essais d'hydrogénation des composés aromatiques avec le palladium comme catalyseur, en solution alcoolique, ont hydrogéné deux cétones halogénées. Ils obtiennent surtout des produits de duplication des corps deshalogénés formés par soudure des valences libérées sur deux molécules différentes par le départ de l'halogène ; ainsi le para bromanisole leur donne le dianisole, le para iodonitrobenzène donne la benzidine, et la para bromobenzophénone, le dibenzoyldiphényle. La chloracétone fut hydrogénée tout récemment par MM. Gri-

(1) GRIGNARD et MINGASSON, *loc. cit.*

(2) BUSCH et SCHMIDT, *Berichte*, 1929, **62**, 2612.

gnard et Vélon ⁽¹⁾ sur le chlorure de nickel comme catalyseur. A la pression atmosphérique, le rendement en cétone fut faible, et, sous pression réduite, la réduction fut presque insignifiante.

Nous avons pensé avec M. Grignard qu'il serait peut-être possible par l'emploi du vide et d'une température relativement basse, de limiter l'hydrogénation à une seule fonction. Cette question présentait un certain intérêt car il existe peu de méthodes permettant de déshalogéner les cétones sans toucher à la fonction cétonique. Il existe cependant dans le cas des cétones α -chlorées ou bromées dérivant du *benzol* ou du para-crésol la méthode par ébullition avec la diméthyl ou la diéthylaniline qui permet quelquefois d'obtenir la cétone déshalogénée.

Mais certains auteurs ⁽²⁾ signalent des exceptions où il se produit, soit l'élimination d'une molécule d'acide halogéné, soit la création d'une chaîne fermée ; la méthode n'est donc pas générale.

Nos essais d'hydrogénation sous pression réduite ont porté sur deux cétones, l'une cyclique l' α -chloro-cyclohexanone, l'autre aliphatique la méthyl α -chloro-nonylcétone.

A. — HYDROGÉNATION DE L' α -CHLOROCYCLOHEXANONE

Préparation de la cétone chlorée : Nous avons à notre disposition pour préparer ces cétones chlorés plusieurs méthodes : d'abord la chloruration directe, en présence d'eau, qui a l'inconvénient, même en se

(1) GRIGNARD et VÉLON, *loc. cit.*

(2) AUWERS et LAMMERHIRT, *Berichte*, 1920, **53**, 328.

plaçant dans des conditions bien déterminées, de donner, à côté du dérivé monochloré, des produits polychlorés, dont il est assez difficile de le débarrasser par distillation fractionnée. Cette méthode a pourtant été utilisée avec succès par de nombreux auteurs et en particulier par M. Godchot ⁽¹⁾ qui obtient ainsi l' α -chlorocyclopentanone par chloruration directe de la pentanone, par MM. Demètre et Vladesco ⁽²⁾ qui ont réussi ainsi à préparer les dérivés monochloré et dichloré de la méthyléthyl-cétone.

Comme méthode indirecte de préparation des cétones chlorées nous mentionnons l'action d'un zincique mixte sur le chlorure d'un acide γ -chloré, étudiée par Wohlgemuth ⁽³⁾.

Blaise et Maire ⁽⁴⁾ préparent également les cétones β -chloréthylées par action du chlorure de β -chloropropionyle sur les dérivés organo-zinciques mixtes.

Nous signalons enfin une méthode un peu spéciale étudiée par MM. Behal et Detœuf ⁽⁵⁾ qui utilise la monochlorurée comme agent de chloruration. Il suffit de mettre en contact la cétone à chlorer avec la chlorurée, en excès, dans certaines conditions, pour qu'il se produise un échange du chlore de la chlorurée avec un atome d'hydrogène situé en α de la fonction cétonique. Cette méthode a l'inconvénient d'être assez lente (il faut en général plusieurs jours pour avoir une quantité appréciable de cétone chlorée), et de

(1) GODCHOT, *C. R.*, 1913, **156**, 392.

(2) DEMÈTRE et VLADESCO, *Bull.*, 1891, **6**, 404-807.

(3) WOHLGEMUTH, thèse doctorat Paris, 1914.

(4) BLAISE et MAIRE, *C. R.*, 1906, **142**, 215.

(5) BEHAL et DETŒUF, *C. R.*, 1911, **153**, 1229.

ne pas donner de bons rendements avec les cétones grasses à faible poids moléculaire, alors qu'avec les cétones cycliques, comme la cyclohexanone, le rendement en produit monochloré est à peu près quantitatif. Néanmoins, cette méthode a l'avantage très appréciable de donner uniquement le dérivé α -monochloré.

Nous avons préparé l'ortho-chlorocyclohexanone successivement par chloruration directe, puis par la méthode à la chlorurée.

La chloruration directe de cette cétone a été effectuée par Bouveault et Chereau (1) ainsi que par Kötze et Grethe (2). Ces auteurs indiquent sensiblement le même mode opératoire : faire agir le chlore sur la cyclohexanone en suspension dans l'eau et en présence de CO^3Ca pour neutraliser l'acide chlorhydrique à mesure de sa formation et empêcher, ainsi, la réaction secondaire de condensation de la cétone. La température doit toujours rester inférieure à 20° ; il faut donc refroidir énergiquement et régler le courant du chlore de façon à éviter un échauffement notable.

Les proportions de réactifs à observer sont les suivantes :

Cyclohexanone	30 g.
CO^3Ca	15 g.
Eau	20 g.

On arrête l'opération lorsque les trois quarts du chlore nécessaire pour obtenir le dérivé monochloré

(1) BOUVEAULT et CHEREAU, *C. R.*, 1906, **142**, 1086.

(2) KÖTZE et GRETHE, *Journ. Pr. Ch.*, 1909, **80**, 487.

ont été absorbés. Nous avons constaté en effet que si l'on pousse la chloruration au maximum, les fractions de queue augmentent dans de notables proportions et le rendement en dérivé monochloré baisse rapidement ; le résultat est le même si on laisse la chloruration s'effectuer au delà de 15 à 20°. Ces fractions supérieures sont constituées par des produits de chloruration avancée, de couleur rouge foncé, dont il n'est pas possible d'extraire un composé bien déterminé.

Une autre méthode de préparation qui nous a donné des rendements presque quantitatifs est le procédé à la chlorurée (1) qui a l'avantage de donner *uniquement* l' α -chlorocyclohexanone.

Le mécanisme de la chloruration doit être le suivant :

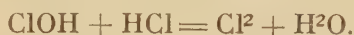


On prépare une solution aqueuse de chlorurée parfaitement titrée et on la met en contact avec la cétone, en quantité supérieure d'un dixième à la quantité théorique, on agite mécaniquement et l'on titre de temps en temps, le chlore actif restant, par la méthode à l'iodure de potassium. Quand celui-ci est devenu fixe on arrête l'agitation, décante la couche huileuse, épuise à l'éther la solution aqueuse et enfin, après séchage, rectifie dans le vide pour séparer la cétone non attaquée.

La réaction est favorisée en opérant en milieu légèrement acétique qui homogénise le mélange et aug-

(1) BEHAL et DETGEUF, *loc. cit.*

mente la vitesse d'absorption du chlore. Un point important à noter est que la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique est indispensable pour que la réaction se produise normalement. On peut expliquer ce fait en admettant que cet acide entre en réaction avec l'acide hypochloreux naissant, il y a production de chlore qui agit sur les corps en présence en régénérant l'acide chlorhydrique :



Les auteurs de la méthode donnent les proportions suivantes pour une solution de chlorurée à 200 g. par litre:

Acide acétique: 50 g. Ac. chlorhydrique: 10 g.

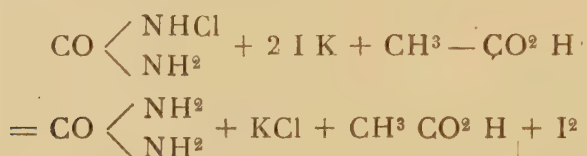
Nous signalons en passant que des essais de chloruration directe des cétones par l'acide hypochloreux libéré d'un hypochlorite par le gaz carbonique, en excès, ne nous ont pas donné de bons résultats. Il semble donc que l'action de la chlorurée ne soit pas aussi simple que dans le processus indiqué précédemment.

Le rendement en α -chlorocyclohexanone est à peu près quantitatif, mais dans certains cas, comme pour la méthylnonylcétone par exemple, le rendement est abaissé par une oxydation de l'urée elle-même qui s'accompagne de production de gaz carbonique et d'azote avec destruction d'une quantité proportionnelle d'acide hypochloreux.

Pour notre opération, nous avons utilisé une solution de chlorurée préparée par chloruration directe

de l'urée en solution aqueuse, jusqu'à absorption du poids théorique de chlore (1).

Cette solution titrée par l'hyposulfite, en présence d'acide acétique, accusait une teneur en chlore de 14 g. 9 pour 100 cc. de solution aqueuse de chlorurée. Le titrage de la chlorurée se fait par mise en liberté de l'iode d'une solution d'iodure de potassium et titrage par l'hyposulfite N/10.



Nous avons suivi la chloruration de la cétone par des dosages du chlore actif, effectués de temps à autre. Les prises d'essai étaient de 2 cc. étendues à 50 cc. par de l'eau distillée et on titrait sur 20 cc.

Temps	Vol. S ² O ³ N à N/10	Teneur en Cl pr 100 ^{cc} de la solution
0 h.		14,9
16	18 cc. 4	4,08
25	14 cc. 8	3,28
46	11 cc. 2	2,48
71	8 cc. 8	1,95
96	7 cc. 2	1,59
118	3 cc. 4	0,75

On remarque que la chloruration, très rapide, au début, va en se ralentissant à mesure que la teneur en chlore diminue, pour devenir presque nulle, vers la fin. Le rendement de cette opération a été de l'ordre de 80 à 85 %, en dérivé monochloré, sans obten-

(1) BÉHAL, C. R., 1911, 153, 681.

tion de produits de chloruration plus avancée. Les quatre cinquièmes du produit distillent à 87-92° sous 16 mm. et constituent l' α -chlorocyclohexanone.

Dosage de chlore : substance : 0 g. 236.

AgCl : 0,252 ; Cl % trouvé : 26,4, calculé : 26,78.

La chlorocyclohexanone est un liquide incolore se congelant, dans un mélange réfrigérant, en beaux cristaux, fondant vers 23-24° (1).

Certaines de ses constantes physiques n'ayant pas été déterminées, à notre connaissance, nous les avons mesurées :

$$D_{14}^D = 1,176 \quad n_{14}^D = 1,48671$$

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 32,38 \quad \text{calculée : } 32,60.$$

La semicarbazone de l' α -chlorocyclohexanone se forme très lentement et, au bout de plusieurs jours, il précipite une petite quantité d'un produit gris-sale qui rougit par exposition à l'air et devient insoluble dans la benzine. Son point de fusion est très haut et de l'ordre de 280°. Il ne s'agit pas de la semicarbazone normale mais probablement d'un produit de cyclisation formé par perte d'acide chlorhydrique, et fermeture d'un cycle à plusieurs atomes d'azote comme Maire (1) l'a constaté pour plusieurs cétones chloréthylées. D'après les études de cet auteur, on peut attribuer à ce produit la formule suivante :



(1) BOUVEAULT et CHEREAU, *loc. cit.*

(1) BLAISE et MAIRE, *C. R.*, 1906, **142**, 215.

A. — HYDROGÉNATION SÉLECTIVE
DE L'O-CHLOROCYCLOHEXANONE

Nous nous proposons de rechercher les conditions de température et de pression dans lesquelles le chlore seul est éliminé. Le catalyseur utilisé a été le noir de platine monté sur ponce, ce dernier s'étant révélé très bon catalyseur, en milieu gazeux, pour réduire les chlorures d'acides.

Dosage de la cétone

Après l'hydrogénation, nous pouvions nous attendre à trouver dans le condenseur un mélange de trois corps, à savoir : la cétone chlorée inaltérée, la cétone et l'alcool correspondants (la faible pression utilisée ne devant pas permettre une saturation de la molécule jusqu'au carbure aliphatique). Il s'agissait donc de doser la proportion de chacun de ces corps et, plus spécialement, le pourcentage de cétone déshalogénée produite dans des conditions déterminées.

La séparation de l' α -chlorocyclohexanone avec la cétone correspondante est assez facile par distillation fractionnée, 30° séparant, en effet, les points d'ébullition de ces deux produits. Reste maintenant à connaître la proportion de cétone dans le mélange cétone + alcool.

Ce rapport nous intéresse particulièrement car, lorsque nous arriverons à atteindre 100 % de cétone, les conditions opératoires seront celles que nous avons cherchées pour éliminer uniquement le chlore sans toucher à la fonction cétone.

Nous avons utilisé pour ce dosage la méthode au chlorhydrate d'hydroxylaminé, la cyclohexanone ou ses homologues, en solution aqueuse ou alcoolique, réagissent, en effet, sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, en donnant une oxime et en libérant une quantité correspondante d'acide chlorhydrique. Cette réaction est quantitative et instantanée à la température ordinaire. L'acide mis en liberté est simplement dosé par une solution titrée de soude en présence d'hélianthine ou mieux de bleu de bromophénol.

Cette méthode a été employée avec succès par Vavon et Berton (1) pour le dosage des méthylcyclohexanones. Mingasson (2), qui l'a utilisée pour doser la cyclohexanone en présence de phénol et de cyclohexanol indique que la précision de cette méthode est, au minimum de 1 %, si l'on a la précaution de ne pas diluer la prise d'essai avant l'addition du sel d'hydroxylamine.

En pratique, on pèse une quantité de produit, suivant sa teneur en cétone, pour avoir une lecture d'au moins 10 cc. sur la burette. On l'introduit dans deux fois la quantité théorique du sel d'hydroxylamine, en solution à 5 %, dont on a, au préalable, vérifié la neutralité. On agite quelques instants et on dilue ensuite à 50 cc., puis, finalement, on titre par une solution de KOH, N/10, en présence de bleu de bromophénol.

Les résultats que nous avons obtenus à des températures et pressions diverses sont résumés dans le tableau suivant :

(1) VAVON et BERTON, *Bull.*, 1923, **33**, 523.

(2) MINGASSON, *loc. cit.*

Température	Pression	Poids substance dosée	Vol KOH N/10	% en cétone
160-165°	50 mm.	0,195	16 cc. 2	81
145-150°	50 mm.	0,234	16 cc. 8	70,3
160°	200 mm.	0,174	11 cc. 8	66,4
175-180°	50 mm.	0,112	11 cc. 3	98
		0,173	17 cc. 3	98

Nous sommes donc arrivé aux conditions dans lesquelles le chlore, seul, est éliminé et laisse une cétone intacte sans transformation sensible de la fonction cétonique en alcool. La première fraction hydrogénée dans ces conditions (température 175-180°, pression 50 mm. de mercure) a un indice de $n_D^{17} = 1,4515$.

Celui du cyclohexanol est de $n_D^{19} = 1,4650$ et celui de la cyclohexanone 1,4508. Il y a donc concordance à peu près complète entre celui de la cyclohexanone et celui de la première fraction. Celle-ci donne d'ailleurs quantitativement une semicarbazone qui, purifiée, fond à 167-168°, comme celle de la cyclohexanone.

On remarquera que la cétone est passée inaltérée, bien que le chlore fût éliminé, non pas dans les conditions les plus basses de température et de pression, mais au contraire à une température assez élevée 180° sous un vide de 50 mm., alors que sous le même vide et à 150°, l'halogène est arraché à la molécule, mais il se forme simultanément 30 % d'alcool.

Ceci s'explique de la façon suivante : à partir d'une

certaine température, pour un vide donné, l'alcool tend à se déshydrogérer pour régénérer la cétone suivant la réaction réversible :



En opérant au delà de cette limite, la cétone ne s'hydrogène pas et passe inaltérée. Grignard et Mingasson (1) ont d'ailleurs fait la même observation lorsqu'ils ont réduit le phénol en solution dans le cyclohexanol. Ce dernier, à partir d'une certaine température, se décomposait pour un vide donné et fournissait une certaine quantité de cétone qui venait s'ajouter à celle produite par l'hydrogénation du phénol, d'où une source d'erreur. Ces auteurs ont d'ailleurs déterminé, pour chaque pression, la température limite à partir de laquelle le cyclohexanol est dissocié. Nous reproduisons ci-dessous ces températures limites :

Pressions	Températures
22 mm.	155°
30 mm.	157°
50 mm.	160°
100 mm.	170°
200 mm.	175°
760 mm.	180°

On voit que la zone dans laquelle notre cétone est passée inaltérée est bien située au delà de la température limite correspondant à la pression (50 mm. température limite, 160°).

(1) GRIGNARD et MINGASSON, *loc. cit.*

Conclusion : L'hydrogénation sélective de l'orthochlorocyclohexanoné est donc possible sur l'oxyde de platine en observant certaines conditions de température et de pression (180° et 50 mm.). L'influence d'une faible pression et d'une basse température permet, ici encore, de séparer l'hydrogénation des deux fonctions alors qu'à la pression ordinaire l'hydrogénation de ce corps, peu au-dessus de sa température d'ébullition, donne un mélange de cyclohexanone, cyclohexanol et cyclohexane avec une forte destruction du produit sur le catalyseur.

B. — HYDROGÉNATION DE LA CHLOROMÉTHYLNONYCÉTONE

Préparation de la chlorocétone : Nous avons pensé obtenir le dérivé α -chloré par chloruration directe de la méthylnonylcétone extraite de l'essence de Rue et bouillant à 115-117° sous 18 mm : $D^{18} = 0,831$.

Par action directe du chlore sur la méthylpropylcétone, Demètre et Vladesco (1) obtiennent la formation du dérivé α -chloré accompagné d'un peu de dérivé dichloré. Ces auteurs empêchent toute élévation de température en refroidissant énergiquement et ils font passer seulement la quantité calculée de chlore pour produire le dérivé monochloré. Ils obtiennent ainsi la transformation des deux tiers de la cétone primitive en dérivé monochloré, le reste étant constitué par de la cétone ayant échappé à la chloruration et un peu de cétone dichlorée.

(1) DEMÈTRE et VLADESCO, *Bull.* (3), **6**, 807.

Nous avons opéré de la même façon sur la méthyl-nonylcétone espérant obtenir également le dérivé α -monochloré qui n'avait pas encore été préparé, à notre connaissance. L'opération a été effectuée, vers 0°, sur 100 g. de cétone, en refroidissant énergiquement par un mélange de glace et sel, le chlore produit par oxydation permanganique de l'acide chlorhydrique était introduit en quantité théorique pour former le dérivé monochloré.

Après passage du chlore on neutralise l'acide chlorhydrique formé par des lavages à l'eau saturée de bicarbonate, on sèche puis distille dans le vide.

Sous 18-20 mm., nous avons obtenu les fractions suivantes :

- 115-120° cétone ayant échappé à la chloruration.
- 137-145° dérivé monochloré, les deux tiers de la cétone initiale.
- > 145° dérivé dichloré (quelques grammes).

La deuxième fraction, rectifiée à nouveau, sous 18 mm., passe, en majeure partie, à 140-143° et constitue comme nous allons le voir la méthyl α -chloro-nonylcétone ou chloro-3 undécanone-2 :



Le rendement est d'autant meilleur que la chloruration a été menée plus lentement, de façon à éviter toute élévation de température qui augmente la proportion des produits de queue (dérivés dichloré et polychlorés).

Nous avons essayé également d'autres méthodes de chloruration et, en particulier, la méthode à la chlo-

purée qui nous avait donné de bons résultats avec la cyclohexanone.

Dans le cas de méthylnonylcétone, outre la longueur de la chloruration, nous n'avons pu obtenir qu'une faible quantité de produit monochloré (15 à 20 % environ). Ce faible rendement provient d'une oxydation de l'urée elle-même, oxydation qui s'accompagne comme nous l'avons constaté d'une production de gaz carbonique et d'azote, avec destruction d'une quantité correspondante d'acide hypochloreux et libération d'acide chlorhydrique. Nous avons remarqué en effet que l'acidité de la solution augmentait à mesure que la chloruration se poursuivait, ce qui confirme l'hypothèse d'une destruction partielle de l'acide hypochloreux.

Détermination de la constitution de la méthyl chlorononyl cétone : Nous avons étudié le corps obtenu par chloruration directe et passant vers 140-143°, sous 18 mm.

Dosage du chlore : Substance pesée : 0 g. 487.

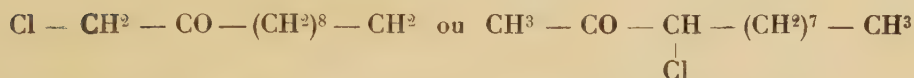
AgCl trouvé : 0 g. 353, d'où Cl % : 17,6.

Cl % calculé pour $C^{11}H^{21}OCl$: 17,36.

L'analyse nous montre qu'il s'agit bien du dérivé monochloré. Reste maintenant à déterminer la position du chlore dans la molécule, car plusieurs isomères peuvent être envisagés.

D'après ce que nous savons sur la fixation du chlore en général, on peut supposer « à priori » qu'elle s'est produite sur un carbone voisin de la fonction cétonique ; il y a donc essentiellement deux positions possibles du chlore à envisager : ou la fixation sur le

—CH³ terminal ou sur le —CH² voisin de la fonction cétonique, à l'intérieur de la chaîne.



Nous avons alors étudié la constitution par oxydation. L'hypobromite de soude semblait devoir nous donner la réaction classique des méthylcétones, c'est-à-dire formation de bromoforme et d'un acide en C¹⁰. Or cette oxydation se fait très mal et l'on n'arrive pas à déceler malgré le chauffage l'odeur du bromoforme. Il doit se produire probablement un empêchement stérique dû à la proximité du chlore de la fonction cétonique et qui permet à la molécule de résister à l'oxydation.

Harriès et Muller (1) ont signalé, en effet, que cette réaction marche très bien avec les cétones éthyléniques de la série grasse et avec certains méthylcétones mais qu'il ne se produisait pas d'oxydation lorsqu'il existait un empêchement stérique dû à la présence de substituants sur les carbones voisins de la fonction cétonique.

Nous avons alors effectué l'oxydation par le mélange chromique de Beckman en quantité calculée. La réaction est très vive, surtout au début, et l'on est obligé de la modérer en refroidissant énergiquement le récipient. On laisse ensuite la réaction se continuer toute seule et on la termine en chauffant le mélange pendant quelques instants à l'ébullition.

Après refroidissement on dilue le mélange réaction-

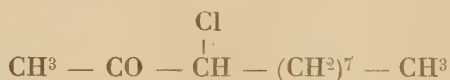
(1) HARRIÈS et MULLER, *Lieb. Annalen*, 1897, **297**, 301.

nel et on l'extrait à l'éther. Le produit obtenu distille, sous 12 mm., vers 145-147°; il contient du chlore, et il est soluble dans les liqueurs alcalines; il doit donc s'agir vraisemblablement d'un acide chloré en C¹⁰. C'est ce qu'indique le dosage alcalimétrique, ci-dessous :

$$\begin{array}{rcl} \text{Substance } 0\text{g},324 & \text{KOH N } 10 & = 16^{\text{cc}},1 \\ \text{calculé pour } \text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}^2 - \text{CO}^2\text{H} & & = 15^{\text{cc}},7 \end{array}$$

L'oxydation chronique a donc provoqué une rupture de la chaîne à la fonction cétonique, celle-ci étant transformée en CO²H et restant attachée à la chaîne principale; le CH³ terminol a été détruit à l'état de CO², et probablement, il s'est formé aussi une certaine quantité d'acide acétique. Le résultat de cette oxydation nous permet donc de conclure que l'halogène s'est fixé à l'intérieur de la chaîne.

La formule du dérivé chloré est donc bien :



Ce composé n'ayant pas été étudié, à notre connaissance, nous avons déterminé quelques-unes de ses constantes physiques :

$$\text{Eb } ^{18} \% = 140-142^{\circ}$$

$$n_D^{16} = 1,45467 \text{ (} 45^{\circ} 47' \text{)} \quad d^{15^{\circ}} = 0,950$$

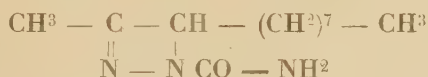
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{d} = 58,63 \quad \text{RM calculée : } 59,00$$

Cette cétone chlorée donne lentement une semicarbazone :



qui, cristallisée dans la benzine, fond à 153-154°.

Si on la chauffe sur le bain de mercure quelques instants au delà du point de fusion, ou si on l'expose longtemps à l'air, elle rougit fortement et devient insoluble dans la benzine. Le nouveau produit ainsi obtenu ne contient plus de chlore et provient de la cyclisation de la semicarbazone primitive, comme dans le cas de l' α -chlorocyclohexanone. D'après l'étude de Maire (1) sur les cétones chloréthylées on peut lui attribuer la formule suivante :



Ce nouveau produit fond très haut, vers 240-250°, en se décomposant, et constitue une carbamyl-pyrazoline.

HYDROGÉNATION DE LA MÉTHYL α -CHLORONONYLCÉTONE A LA PRESSION ORDINAIRE

Nous avons effectué, tout d'abord, un essai d'hydrogénation de notre cétone chlorée sur le platine, à la pression atmosphérique, pour constater jusqu'où irait l'hydrogénation dans ces conditions.

Haller et Lassieur (2), hydrogénant sur le nickel vers 260-300° la méthyl-nonylcétone, obtiennent le carbure saturé en C¹¹ (Eb. 193-195°) et une cétone en

(1) MAIRE, *Bull.*, 1908, **3**, 272.

(2) HALLER et LASSIEUR, *C. R.*, **150**, 1017.

$C^{22}H^{44}O$ provenant de l'union de deux molécules de la cétone primitive. Nous devons donc vraisemblablement avoir, à la température où il était nécessaire d'opérer, 250-260°, une hydrogénation à peu près semblable.

L'opération s'est effectuée à la température d'ébullition de la méthyl α -chlorononylcétone, soit vers 255-260°. A la rectification, on sépare deux fractions sous 14-15 mm. :

1° De 80-90° (1 à 2 g.) passe un liquide clair sans réaction sur le bromure d'éthyl-magnésium, il s'agit probablement du carbure saturé en C^{11} (Eb. : 193-195° à la pression atmosphérique) ;

2° 120-125°. Cette fraction réagit violemment sur une solution étherée de C^2H^5MgBr avec dégagement de carbure gazeux, c'est l'alcool en C^{11} le méthyl-nonylcarbinol accompagné d'une certaine proportion de la cétone correspondante produite par déshydrogénation de l'alcool sur le catalyseur par suite de la température élevée à laquelle on opérait (semicarbazone F : 120-122°).

En résumé, l'hydrogénation de la méthyl α -chlorononylcétone sur le platine et à pression ordinaire va partiellement jusqu'au carbure et donne principalement un mélange d'alcool et de cétone en C^{11} .

HYDROGÉNATION SOUS PRESSION RÉDUITE

Nous avons cherché comme dans le cas de la chlorocyclohexanone les conditions optima où le chlore seul était éliminé sans que la fonction cétonique soit transformée simultanément en alcool.

Le dosage de l'alcool formé était effectué par la méthode de Zerevitinoff dont nous avons exposé le principe précédemment, la méthode de dosage de la cétone, au chlorhydrate d'hydroxylamine, ne convenant pas pour ce cas, la réaction étant très longue à se produire quantitativement.

Premier essai d'hydrogénation : Pression 200 mm., température 190-200°. Le produit condensé passe entièrement à 112-114°, sous 14 mm.; il donne une semicarbazone fondant à 120-122° (semicarbazone de la méthylnonycétone).

Indice d'hydroxyle par $C^2H^5 ZnI$: substance 0 g. 177; volume à 12° = 12 cc. 8.

$$\text{Volume } \frac{760 \frac{m}{m}}{0'} = 7 \text{ cc. } 04;$$

Volume théorique pour 0 g. 177 d'alcool : 23 cc. 05.
% en alcool : 30,5 %.

Deuxième essai : Pression 80-100 mm.; température 175-180°.

Substance 0 g. 346; vol. gazeux lu à 12° C., 3 cc. 8.
% en alcool : 4,6 %.

L'hydrogénation dans ces conditions a été moins rapide que précédemment, un tiers seulement de la cétone chlorée ayant été déshalogénée, le reste étant passé inaltéré.

Troisième essai : Pression 350 mm.; température 220-225°.

Substance 0 g. 332; volume gazeux obtenu à 12° : 13 cc.

% en alcool du mélange : 16,5 %.

Quatrième essai : Pression 50 mm.; température 195°.

L'hydrogénation, dans ces conditions, est moins rapide, mais le produit condensé a un indice d'hydroxyle sensiblement nul et donne une semicarbazone fondant à : 120-122°, $n_D^{17} = 1,4300$, $D^{18}_D = 0,830$, c'est de la méthylnonylcétone pure : nous sommes donc arrivés aux conditions cherchées, dans lesquelles l'halogène seul est éliminé.

On peut remarquer comme pour l'hydrogénation de la chlorocyclohexanone que ce n'est pas dans les conditions les plus basses de température que le chlore seul est éliminé ; ceci pour la raison que nous avons exposée précédemment, à savoir : la déshydrogénation de l'alcool sur le catalyseur dès qu'une certaine température est dépassée, sous un vide donné.

Nous avons constaté dans le cas de la cétone grasse une hydrogénation plus facile de l'halogène que dans le cas précédent. Bien que, dans les deux exemples considérés, l'halogène fût en α de la fonction cétonique il y a une différence assez nette au point de vue de la résistance à l'hydrogénation, l'halogène situé sur le noyau cyclohexanique étant beaucoup plus résistant que celui de la cétone aliphatique.

Kelber (1), ayant montré que la facilité de départ de l'halogène croissait avec son poids moléculaire, on peut admettre facilement que les autres halogènes, Br et I, seraient éliminés des cétones plus aisément encore que dans les deux cas envisagés où l'on avait pris à dessein le chlore comme substituant, c'est-à-dire l'halogène le plus difficile à hydrogéner (F. mis à part).

(1) KELBER : *Berichte*, 1921, **64**, 2255.

D'un autre côté, dans les deux exemples de cétones halogénées que nous avons étudiés, et avec lesquels nous avons montré la possibilité de réaliser une hydrogénation sélective de l'halogène, la position de celui-ci était en α de la fonction cétone, c'est-à-dire là où les substituants présentent le maximum de résistance aux agents chimiques, il est donc hors de doute que dans les autres positions de l'halogène dans la molécule, l'hydrogénation sélective s'effectuerait avec une facilité encore plus grande.

CHAPITRE SECOND

HYDROGENATION

DES CARBURES ETHYLENIQUES HALOGENES

Les hydrogénations de carbures halogénés par voie sèche sont peu nombreuses dans la littérature chimique, à part les travaux de Sabatier que nous avons signalés au début du chapitre précédent. Par contre, les hydrogénations de ces mêmes corps, en milieu liquide, avec les métaux nobles et même le nickel, comme catalyseur, sont assez nombreuses.

Borsche et Heinburger (1), en opérant dans l'alcool à 90°, en présence de palladium colloïdal et à la température ordinaire, hydrogènent les carbures éthylé-

(1) BIRSCHÉ et HEINBURGER, *Berichte*, 1915, **48**, 452.

niques halogénés en carbures saturés par absorption de 2 H² sans aucune diminution de vitesse entre les deux phases. Les auteurs admettent cependant le processus réactionnel suivant :



Bursch et Stove (1) emploient comme support du palladium le carbonate de calcium, qui sert également à neutraliser l'acide halogéné formé ; la réduction des carbures halogénés leur donne également le carbure saturé.

Ces auteurs ont appliqué leur méthode au dosage des halogènes, la réduction étant quantitative. Ils signalent en outre que dans l'hydrogénation de corps éthyléniques chlorés comme l' α -chlorostyrène, ils n'ont pas pu obtenir intermédiairement le dérivé halogéné saturé. Les dérivés fluorés, au contraire, d'après Swarts (2) s'hydrogènent par le noir de platine sans perdre d'acide fluorhydrique.

Rosenmund (3) hydrogène les composés organiques halogénés, simplement en suspension dans de l'eau alcaline, avec un catalyseur au palladium colloïdal, protégé par de la gomme arabique, ou du SO⁴Ba comme support.

Dans la réduction des composés éthyléniques, l'halogène a pu quelquefois être remplacé sans saturation de la double liaison, mais la plupart du temps le dérivé saturé est formé. Avec les composés dihalogé-

(1) BURSCH et STOVE, *Berichte*, 1916, **49**, 1063.

(2) SWARTS, *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 1920, p. 399.

(3) ROSENMUND et ZETSCHE, *Berichte*, 1918, **51**, 578.

nés, l'auteur signale qu'il est apparamment impossible d'obtenir le mono dérivé.

Des hydrogénations de dérivés halogénés, en présence de nickel comme catalyseur, ont été effectuées par Kelber (1) qui a étudié la facilité de départ de l'halogène en présence de divers facteurs (situation de l'halogène dans la molécule, action des autres substituants, poids moléculaire de l'halogène) conclut que la rapidité d'élimination de l'halogène, par catalyse, croît avec le poids moléculaire de cet halogène.

Récemment, Busch et Schmidt (2) ont indiqué les résultats qu'ils avaient obtenus dans l'hydrogénation de nombreuses substances halogénées en présence de palladium avec, comme solvant, l'alcool méthylique en éthylique contenant un peu de KOH.

Les auteurs obtiennent surtout les dimères des corps déshalogénés et non le corps saturé lui-même, ou en petites quantités.

Ainsi C^6H^5Cl ou C^6H^5Br leur donnent du diphényle et C^6H^6 , en proportions variables suivant les solvants utilisés. Le parabromophénol leur donne 19 % de p-p'-dihydroxy-diphényle ; le p-bromanisol, 33 % de dianisol, etc...

En résumé, nous voyons que l'hydrogénation des carbures halogénés conduit au carbure saturé et quelquefois, dans certaines conditions, au produit de condensation de 2 molécules entre elles.

Les carbures éthyléniques halogénés sont hydrogénés complètement, à quelques exceptions près, sans

(1) KELBER, *Berichte*, 1921, **54**, 2255.

(2) BUSCH et SCHMIDT, *Berichte*, 1929, **62**, 2612-2620.

qu'il soit possible d'isoler la phase intermédiaire supposée : le carbure éthylénique.

Nous avons songé à appliquer notre méthode d'hydrogénation sous pression réduite au cas des carbures éthyléniques halogénés, dans le but de séparer les deux phases de l'hydrogénation.

Nous avons opéré sur des corps à grosse molécule de façon à pouvoir facilement condenser les produits d'hydrogénation ou de coupure, dans le cas où il s'en produirait.

Hydrogénation du chlorure de cinnamyle

Préparation : Ce corps a été préparé à partir du vinylphénylcarbinol $C^6H^5-CHOH-CH=CH^2$, auquel on fait subir la transposition allylique par PCl^3 (1) en présence de pyridine.

La première partie de la préparation comprend donc la fabrication du vinylphénylcarbinol par action de C^6H^5MgBr sur l'acroléine.

Les conditions opératoires à observer sont les suivantes :

1° Opérer en solution très diluée (pour 1 molécule de magnésien on emploie environ 1.000 cc. d'éther pur anhydre).

2° Employer l'acroléine exempte de disacryle, car il y a abaissement du rendement même pour une faible teneur de ce polymère.

3° L'acroléine doit être en défaut notable par rapport à la quantité théorique.

4° L'addition d'acroléine dans le magnésien doit se

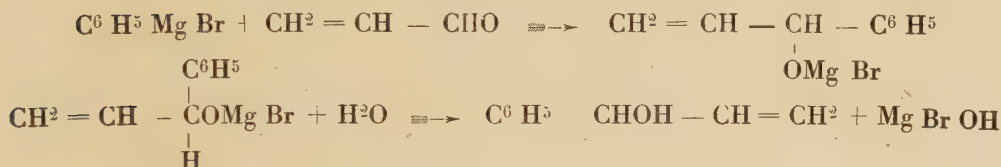
(1) Bouis : *Thèse Paris*, 1928.

faire vers -10° (mélange glace + sel) et avec une agitation énergique.

5° Employer de préférence, surtout au début, pour décomposer l'alcoolate magnésien, une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque ; on évite ainsi l'hydrogénation partielle de l'alcool par le magnésium en excès. Finir de décomposer par de l'acide acétique.

On extrait ensuite à l'éther, sèche et distille dans le vide.

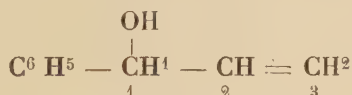
L'alcool formé $C^6H^5-CHOH-CH=CH^2$ bout à 105° sous 12 mm. La suite des réactions effectuées est la suivante :



Action de PCl^3 : La réaction de PCl^3 sur l'alcool est anormale et la fixation du chlore s'effectue à l'extrémité de la chaîne latérale, de façon à donner le chlorure $R-CH=CH-CH^2X$.

Prévost, qui a étudié ce phénomène dénommé « syntonie », suppose le mécanisme suivant :

Dans la molécule d'alcool



l'ion négatif OH est mobile et son départ crée l'ion $C^6H^5-\overset{+}{CH}-CH=CH^2$, ce deuxième chargé positive-

(1) Bouis, thèse Paris, 1928.

ment. Ce départ de l'ion négatif produit en outre la formation de deux pôles nouveaux sur la double liaison éthylénique (activation de la double liaison), car l'ion positif formé induit en 2-3 deux charges nouvelles, soit $C^6H^5-\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH^2}$.

Le chlore négatif a donc à choisir entre deux pôles positifs, il choisit évidemment, pour neutraliser sa charge, celui qui exerce la plus forte attraction sur lui et qui se trouve placé sur le carbone de l'extrémité de la chaîne. L'halogène se fixe donc dans cette position et les deux charges opposées restantes se satureront, créant une liaison éthylénique en 1-2. D'où la forme $C^6H^5-CH=CH-CH^2X$.

Pour éviter le dégagement d'acide halogéné, gênant à cause de sa fixation possible sur la double liaison, on opère en ajoutant la quantité nécessaire de pyridine bien anhydre (2).

Le chlorure de cinnamyle ainsi obtenu présente les constantes suivantes :

$$Eb_{18}^{\circ} = 120^{\circ} \quad D_{\frac{15}{4}} = 1,101$$

Pour contrôler la constitution du produit obtenu nous l'avons transformé en acétate $C^6H^5-CH=CH-CH^2-O-CO-CH^3$ $Eb_{14}^{\circ} = 144-145^{\circ}$ par chauffage avec de l'acétate de soude au bain d'huile.

La saponification de cet acétate donne l'alcool cinnamique :



(2) KIRRMANN, *Bull*, 1926, **39**, 698.

Le rendement en alcool secondaire, $C^6H^5-CHOH-CH=CH^2$, est de l'ordre de 60 %, l'acroléine, même en défaut, se condensant très facilement sur elle-même, sous l'influence de l'alcoolate magnésien.

La chloruration et la transposition se font avec un rendement voisin de la théorie.

A. — HYDROGÉNATION SUR LE CHLORURE DU NICKEL

Nous avons utilisé un chlorure de nickel monté sur ponce et préparé directement avec une solution concentrée de chlorure de nickel (1).

La température minimum à laquelle nous pouvons opérer est celle de dissociation du chlorure de nickel (soit 270 à 280°) pour que la catalyse soit possible par régénération constante du nickel.

Nous ne pourrions donc agir que sur la pression pour faire varier le résultat. D'autre part, la température nécessitée par le chlorure de nickel étant très élevée, une pyrogénéation est à craindre.

Conditions opératoires : Température 280°. Pression 20 à 22 mm.

Au début, il se produit un fort dégagement d'acide chlorhydrique et le distillat passe fortement coloré en brun foncé, preuve qu'il subit une forte pyrogénéation. A mesure que l'hydrogénation se poursuit, le liquide sort de moins en moins abondant du tube à catalyse dans lequel il se condense sous forme de goudrons.

Poids de chlorure de cinnamyle hydrogéné : 55 g.

Poids de produit recueilli dans le condenseur : 16 g.

(1) MINGASSON, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1927.

A la distillation sous 14 mm.,	{	Vers 75° : 6 g.
on sépare :		— 120° : 4 g.
		> 120° : goudrons

Le produit de la première fraction absorbe facilement le brome mais un indice de Br nous indique que nous devons avoir un mélange de propénylbenzène ($C^6H^5-CH=CH-CH^3$) et de propylbenzène. L'hydrogénation, malgré le vide poussé, est donc allée trop loin par suite de la température élevée du catalyseur.

La deuxième fraction cristallise sous forme de petites feuilles blanches, fondant à 68-70° et ne fixant pas le Br, à froid, en solution dans CCl^4 . Nous caractérisons ce corps comme étant du diphényle $C^6H^5-C^6H^5$ formé par suite de la rupture de la chaîne latérale dans la molécule de chlorure de cinnamyle et union des deux noyaux par les valences libres.

Sabatier et Senderens (1) ont, en effet, constaté que les homologues du benzène avec des chaînes plus longues qu'un CH^3 ne peuvent pas être réduits au delà de 150°, sans quoi il se produit une coupure de cette chaîne.

En résumé, l'hydrogénation du chlorure de cinnamyle, par voie sèche, sur le chlorure de nickel, même sous une pression de 20 mm., ne nous conduit qu'à une faible proportion de carbure (éthylénique et saturé), le reste se résinifie par suite de la haute température nécessitée par ce catalyseur. Celui-ci est donc impropre à cette hydrogénation et il est nécessaire d'opérer sur un catalyseur nous permettant d'hydrogéner à une température beaucoup plus basse.

(1) SABATIER et SENDERENS, *La Catalyse*.

B. — HYDROGÉNATION SUR LE NOIR DE PLATINE

Le platine n'étant pas attaqué par les acides halogènes est un catalyseur de choix pour ce genre d'hydrogénation. Nous l'avons utilisé à l'état de noir de platine préparé par la méthode de Lœw et monté sur ponce.

Avec ce catalyseur nous pouvions opérer à n'importe quelle température. Au point de vue de la pression, nous ne devons pas dépasser 50 mm., car, au delà, le chlorure de cinnamyle se décompose si on le chauffe plus haut que son point d'ébullition.

Le premier essai fut effectué dans les conditions suivantes :

Température du tube à catalyse : 175-180°.

Pression : 40 mm.

La vitesse de passage du produit sur le catalyseur est de 3 à 4 g. à l'heure, à la rectification, sous 14-16 mm., on sépare 3 fractions :

Poids de produit hydrogéné 35 g.; condensé 26 g.; coloré en brun.

Première fraction 70-80°, sous 14 mm., poids 15 g., elle ne contient plus de chlore. Il doit s'agir du propénylbenzène ou de son mélange avec le carbure saturé. L'indice de brome a été pris par la méthode au bromure + bromate de Rupp et Brachmann ⁽¹⁾ :

Substance : 0 g. 603 ; on l'additionne de 10 cc. de CCl_4 et de 20 cc. d'une liqueur de bromure + bromate de titre connu en brome, finalement on acidifie par 10 cc. d'acide chlorhydrique au 1/10°. Après un repos

(1) RUPP et BRACHMAN, ZEIT. Anal. Ch., 1926, **68**, 155.

de 2 heures à l'obscurité, on ajoute un excès d'une solution d'iodure de potassium à 5 % et on titre en retour par l'hyposulfite N/10.

Volume d'hyposulfite N/10 correspondant à 20 cc. de la liqueur : 40 cc.

Volume d'hyposulfite N/10 correspondant au brome non absorbé : 8 cc. 2.

Volume d'hyposulfite N/10 correspondant au brome absorbé : 31 cc. 8.

Donc pourcentage de propénylbenzène contenu dans le mélange : 31 %.

Dans ces conditions, les 2/3, encore, du produit sont du carbure saturé.

La deuxième fraction (6 g. environ) est identique à celle obtenue précédemment sur le chlorure de nickel. Il s'agit, ici encore, du diphényle, donc la réaction de coupure s'est produite et il sera nécessaire d'abaisser encore la température.

Troisième fraction : 1 à 2 gr., $E_{b_{14}} \frac{1}{2} = 215-220^{\circ}$, se présente sous la forme d'une huile se colorant rapidement après distillation, cristallisant mal, F. : 52-54°. Indifférent au brome. Il doit s'agir vraisemblablement d'un produit de duplication formé par l'union de deux molécules de cinnamyle après le départ du chlore. On peut, sans doute, le représenter par la formule :



qu'attribuent Dœbner et Schmidt (1) au corps qu'ils

(1) DÖBNER et SCHMIDT, *Berichte*, 1907, **40**, 152.

ont obtenu par distillation d'un acide complexe en présence de baryte et qui bout à 212-215°, sous 12 mm. et fond à 56°, ce qui correspond bien aux caractéristiques de notre corps.

Etant donnée la faible quantité de ce corps et la difficulté de purification, nous n'avons pas pu pousser plus loin sa caractérisation.

En résumé, cet essai sur le platine, bien qu'effectué à une température relativement basse, nous a donné une hydrogénation trop avancée, accompagnée de réactions secondaires qu'il est nécessaire d'éviter.

Nous avons donc effectué un nouvel essai dans des conditions aussi ménagées que possible de température et de pression.

Deuxième essai : Conditions opératoires : température : 140-145°. Pression : 25 mm. Le liquide hydrogéné passe alors à peine coloré. Mais une rectification, après un premier passage, nous apprend que, dans ces conditions, l'hydrogénation est lente, et que seulement le quart, environ, du chlorure de cinnamyle mis en œuvre a été déchloré. Il est nécessaire de faire plusieurs passages, à la vitesse de 3-4 g. à l'heure, pour avoir une déchloruration à peu près totale et un produit bouillant sous 14 mm. à 77-80°.

Indice de brome en liquide condensé :

Substance pesée : 0 g. 177 ; volume de la solution (bromure + bromate) : 20 cc.; volume d'hyposulfite N/10 en retour : 10 cc. 6.

% en propénylbenzène : 98 %.

On voit donc que dans ces conditions on arrive à une élimination complète du chlore sans toucher sen-

siblement à la double liaison : c'est ce que nous désirions obtenir.

Après distillation du propénylbenzène, il reste dans le ballon 2 g., environ, d'un produit goudronneux passant au delà de 200° et constituant vraisemblablement le dimère signalé précédemment.

Donc, si l'abaissement de température a empêché totalement la réaction de coupure de la chaîne latérale donnant du diphényle, la réaction de dimérisation s'est toujours effectuée ; en très faible proportion, il est vrai.

Hydrogénation de l' ϕ -bromostyrolène

Nous avons essayé d'effectuer l'hydrogénation sélective d'un corps halogéné éthylénique, mais possédant l'halogène sur la double-liaison elle-même. Dans ces conditions, la solidité de l'halogène est supérieure à celle qu'il présente dans les autres positions.

L'hydrogénation étant plus pénible, la double liaison peut se saturer à son tour et il était intéressant de savoir si l'élimination de l'halogène pouvait toujours se faire sans saturation de la liaison éthylénique.

Borsche (1), hydrogénant dans l'alcool éthylique, l' ϕ -bromostyrolène avec le palladium colloïdal, comme catalyseur, ne peut obtenir la phase intermédiaire d'hydrogénation : le carbure éthylénique ; il y a fixation de 2 H² et obtention du carbure saturé et cela,

(1) BORSCHÉ, *Berichte*, 1915, **48**, 452.

sans aucune variation de vitesse entre les deux phases.

Les méthodes d'hydrogénation à l'hydrogène naissant réalisent parfois l'enlèvement de l'halogène sans saturation de la double liaison, lorsque l'halogène est fixé sur celle-ci. La poudre de zinc en solution alcoolique ou acétique ne sature pas la double liaison tout en enlevant l'halogène, mais la réduction est très longue ; d'autre part, il y a parfois saturation de la double liaison, par exemple l'acide bromoallocinnamique donne l'acide hydrocinnamique (1).

L'amalgame d'aluminium fonctionne également dans quelques cas en enlevant seulement l'halogène.

Nous avons appliqué notre méthode d'hydrogénation sous pression réduite à l' ϕ -bromostyrolène,

Br
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH}$, pour lequel les méthodes ordinaires conduisent, comme nous l'avons signalé précédemment, au carbure saturé.

Préparation de l' ϕ -bromostyrolène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CHBr}$.

On le prépare facilement en hydrolysant l'acide cinnamique dibromé, par une solution de soude à 10 %, à 100°, pendant une heure environ (2), ou encore avec de l'acétate de soude en solution alcoolique (3).

L'acide cinnamique dibromé se prépare simplement en ajoutant la quantité théorique de brome à la solution étherée de l'acide cinnamique. Pendant l'addition du brome, on refroidit par un mélange réfri-

(1) MICHAEL, *Berichte*, 1901, **34**, 3640 et 1903, **36**, 900.

(2) NEF, *Lieb. Annalen*, 1899, **308**, 267.

(3) STRAUSS, *Berichte*, 1909, **42**, 2878.

gérant, de façon à éviter toute substitution dans la molécule.

Le dibromure $C^6H^5-CHBr-CHBrCO^2H$, F.: 195° (1)

Par traitement avec de la soude à 10 %, ou avec de l'acétate de soude, en solution alcoolique, il se produit une coupure de la fonction acide et élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, d'où création d'une double liaison dans la chaîne latérale, ce qui donne l' ϕ -bromostyrolène :

$C^6H^5-CH=CHBr$ Eb₇₆₀ = 219-221 avec une légère décomposition.

Eb₁₄ % = 98-100°.

Dosage du bromé : substance pesée : 0 g. 327.

Brome théorique : 0 g. 1429 ; AgBr trouvé : 0 g. 327 ;
Br % calculé : 43,71 ; trouvé : 42,5.

HYDROGÉNATION SUR LE PLATINE ET A LA PRESSION ORDINAIRE

Nous avons effectué tout d'abord une hydrogénation de l' ϕ -bromostyrolène à la pression ordinaire. La température du catalyseur au platine était de 230° à 240° , c'est-à-dire 20° seulement au-dessus de la température d'ébullition du produit, à la pression ordinaire. Le liquide condensé, lavé et rectifié, bout à $135-137^\circ$, à la pression atmosphérique, et ne contient ni brome ni liaison éthyénique. Il y a donc eu saturation complète de la molécule, ce qui nous a conduit à l'éthylbenzène contenant probablement aussi une certaine quantité d'éthylcyclohexane.

(1) MICHAEL, *Journ. Prat.*, 1895, **52**, 292.

HYDROGÉNATION SOUS PRESSION RÉDUITE

Un premier essai sur 20 g. de chlorure a été effectué à la température de 145 à 150 sous 50 mm. de pression ; il ne nous a donné qu'une faible quantité de produit déchloré. En élevant la température jusqu'à 170°, toujours sous la même pression, nous ne constatons pas une déchloruration plus rapide (après un seul passage sur le catalyseur on ne recueille guère qu'un à deux grammes de styrolène).

Hydrogénation à 200° sous une pression de 350 mm.

L'indice de brome nous montre que nous obtenons un mélange de carbure saturé et de carbure éthylnique riche en ce dernier.

Substance pesée : 0 g. 258.

Volume d'S²O³Na² correspondant au Br absorbé : 38 cc. 8.

% en styrolène contenu dans le mélange : 77 % environ.

Hydrogénation à 215°-220°, pression 300 mm.

Après deux passages sur le catalyseur, presque tout le produit (sauf 2-3 g. d' ϕ -bromostyrolène non hydrogéné) passe vers 140-150°. Cette portion non halogénée fixe le brome et contient donc du styrolène.

Indice de brome : poids de substance : 0 g. 416.

Volume d'hyposulfite N/10 correspondant au brome absorbé : 25 cc.

% en styrolène = 31 %.

L'élévation de température a donc agi très nettement pour augmenter l'hydrogénation puisque les deux tiers du produit obtenu sont constitués par le

carbure saturé. Il est donc nécessaire d'agir sur la température et la pression pour empêcher cette saturation de la liaison éthylénique.

Après une série d'essais, à des températures et des pressions variables, nous nous sommes arrêtés aux conditions suivantes qui nous permettent d'obtenir le carbure éthylénique à peu près quantitativement : température du catalyseur, 190°, pression 200 mm. environ.

L'hydrogénation dans ces conditions est beaucoup moins rapide et il est nécessaire de refaire passer plusieurs fois le produit sur le catalyseur pour en déshalogéner une partie importante. D'ailleurs, comme l'ont remarqué Grignard et Mingasson ⁽¹⁾, il suffit d'augmenter la masse du catalyseur et de réduire la grosseur des grains de ponce pour avoir une hydrogénation plus rapide.

Dans les conditions ci-dessus, on obtient par distillation entre 140 et 145°, à la pression ordinaire, un liquide incolore d'indice $n_{D^{15}}^{15} = 1,5448$, $d_{15} = 0,909$.

L'indice de brome donne le résultat suivant :

Substance pesée : 0 g. 142.

Volume d'hyposulfite N/10 correspondant au brome absorbé : 25 cc. 8.

% en styrolène : 94,5 %.

Il s'agit donc du styrolène sensiblement pur.

Nous constaterons que ces hydrogénations, bien qu'effectuées à températures et pressions sensiblement plus élevées que celles employées pour hydrogéner le chlorure de cinnamyle, ne nous ont pas

(1) MINGASSON, *loc. cit.*

donné de réactions secondaires (coupure de la chaîne et polymérisation). Ceci tient vraisemblablement à la faible longueur de la chaîne latérale qui donne ainsi plus de stabilité à la molécule, vis-à-vis des catalyseurs et de la température.

Les conditions nécessaires pour la déshalogénéation montrent néanmoins que l'halogène est plus résistant sur le C porteur de la double liaison éthylénique que sur un autre, vis-à-vis de l'hydrogène comme d'ailleurs vis-à-vis des autres réactifs.

Conclusions : Par ces diverses hydrogénations réalisées sur les cétones chlorées puis sur les carbures éthyléniques halogénés, nous venons de montrer une fois de plus les possibilités d'hydrogénations sélectives que présente la méthode sous pression réduite.

Nous avons recherché les conditions où une seule fonction, ici l'halogène est hydrogénée, l'autre restant intacte. Dans le cas des cétones chlorées une réaction secondaire nous a permis d'opérer à plus haute température, donc de faciliter l'hydrogénation du chlore sans toucher à la fonction cétone : c'est la déshydrogénation de l'alcool formé, sous certaines conditions de température et de pression, de telle sorte que l'on dépasse la phase cétone, mais le résultat est, quand même, celui que l'on désirait obtenir : la cétone primitive.

Pour les carbures halogénés l'hydrogénation s'est aussi effectuée en deux phases, sous certaines conditions de température et de pression. Mais nous avons constaté, dans le cas du chlorure de cinnamyle, des réactions secondaires (coupure de la chaîne latérale,

polymérisation), qui nous ont obligé, pour les éviter, à opérer au-dessous de 150° ; alors que, pour les autres carbures à chaînes plus courtes (inférieure ou égale à 2 carbones), ces réactions secondaires ne se produisent pas et la déshalogénéation peut s'effectuer à température relativement élevée.

ESSAIS D'EXPLICATION THÉORIQUE DE L'HYDROGÉNATION SÉLECTIVE PAR L'EMPLOI DE FAIBLES PRESSIONS

Après de nombreuses études sur l'hydrogénation catalytique, on est parvenu à démontrer, à l'heure actuelle, que l'hydrogène subit par passage sur le catalyseur une certaine « activation » dont le mécanisme a donné lieu à diverses explications. La plupart des auteurs, comme Wilson ⁽¹⁾, Richardson ⁽²⁾ et Schmidt se rallient à l'hypothèse que l'hydrogène est dissocié en *ions*. Les métaux catalyseurs, en effet, possédant des électrons très mobiles et un faible rayon ionique, le champ de force, dans le voisinage, est particulièrement puissant et ionisera les molécules d'hydrogène passant près de lui. On a constaté, d'autre part, que l'hydrogène absorbé par les métaux est également émis, sous forme d'ions, à haute température ⁽⁴⁾. Schmidt ⁽⁵⁾, en particulier, a montré que l'hydrogène adsorbé par de la poudre de nickel réduit à 200, 300, 400 ou 500° est complètement dissocié;

(1) WILSON, *Philos. Trans.*, **203**, 243.

(2) RICHARDSON, *Philos Trans.*, **207**, 1^{er} chap., 14.

(3) SCHMIDT, *Zeit. Phys. Chem.*, 1925, **118**, 193.

(4) HUTTEMAN, *Ann. Phys.*, 1917, **357**, 816.

(5) SCHMIDT, *Zeit. Phys. Chem.*, 1928, **133**, 263.

comme il se trouve dans des concentrations telles que l'hydrogène atomique est instable et donnerait de l'hydrogène moléculaire, il ne peut donc exister que sous forme d'ions.

L'adsorption des produits réactionnels par le catalyseur est encore plus discutée, au point de vue du processus d'adsorption. Bodenstein (6) suppose que la couche adsorbée à la surface du catalyseur est assez épaisse et que la vitesse d'hydrogénation est proportionnelle à l'épaisseur de cette couche gazeuse. Dans le vide cette épaisseur est très faible, mais comme l'a montré Langmuir, les relations entre la pression et la vitesse d'hydrogénation sont encore vraies.

Langmuir (1), après l'étude de l'émission de l'hydrogène par un fil de tungstène chauffé, conclut que l'adsorbant est formé d'une série de petites cases superficielles dans chacune desquelles viendra se loger un atome ou une molécule du corps adsorbé. A saturation la couche adsorbée n'est pas plus épaisse qu'un atome ou une molécule, la vapeur d'eau fait cependant exception.

Haber (2) estime que l'adsorption des corps est due à la non saturation des atomes de surface qui retiennent fortement les molécules de gaz passant au voisinage.

Si l'on admet l'adsorption du corps, avec une orientation définie de la molécule par le catalyseur et l'existence tout autour de ce catalyseur d'une couche d'hydrogène « active », voici de quelle façon on peut

(6) BODENSTEIN, *Zeit. Phys. Chem.*, 1907, **60**, 1.

(1) LANGMUIR, *Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 1145.

(2) HABER, *Zeitsch. Electrochem.*, 1914, **20**, 521.

se faire une idée de l'hydrogénation sélective par l'emploi d'une faible pression :

Si une molécule a une orientation définie pendant l'adsorption par le catalyseur, cette orientation pourra être telle que la double liaison émerge au-dessus de la couche monomoléculaire d'hydrogène active, auquel cas l'hydrogénation ne pourra pas se faire sur celle-ci. Dans le cas étudié, des carbures éthyléniques chlorés, on peut concevoir une structure telle que le chlore, seul, soit dans la couche active qui est de faible épaisseur, sous de basses pressions, comme nous l'avons signalé, et la double liaison émergerait.

L'hydrogénation de l'halogène s'effectuera et la molécule, immédiatement après, s'évaporerait puis devra subir une deuxième adsorption pour être hydrogénée complètement. Dans certaines conditions de température et de pression, cette deuxième adsorption par le catalyseur n'aura pas lieu et la double liaison éthylénique ne sera pas saturée d'où hydrogénation sélective.

Tout cela revient en somme à une question de vitesse de réaction ; prenons par exemple le cas de l'cv-bromostyrolène dont l'hydrogénation s'effectue en deux phases de vitesse v_1 et v_2 .

Ces vitesses étant proportionnelles, d'une part, à une constante K et, d'autre part, à la racine carrée du produit du nombre de molécules de chacun des deux corps en réaction frappant le catalyseur, ou encore à la racine carrée des pressions partielles de ces deux corps puisqu'il y a proportionnalité entre ces

pressions partielles et le nombre de molécules de chacun des corps frappant le catalyseur.

1^{er} cas : Supposons $v_1 > v_2$ pour que la deuxième réaction se produise, il faudra qu'une certaine quantité de carbure éthylénique puisse s'adsorber. Or cette adsorption variera dans le même sens que la pression et puisque nous n'obtenons pas de carbure saturé à faible pression, c'est donc que l'adsorption du carbure éthylénique par le catalyseur est trop faible ou nulle, donc insuffisante pour que la seconde réaction puisse se produire.

Si on augmente la pression la quantité de carbure éthylénique désorbée sera plus faible donc le carbure éthylénique pourra être soumis à l'hydrogénation et nous obtiendrons alors le carbure saturé.

2^e cas : $v_1 < v_2$. La deuxième réaction se produira avant que le produit intermédiaire soit libéré du catalyseur, c'est-à-dire que même sous une faible pression l'adsorption de ce produit sera suffisante pour qu'il soit hydrogéné à son tour.

Les positions relatives des deux fonctions capables de fixer de l'hydrogène dans la molécule ont une influence certaine sur la facilité d'hydrogénation sélective. Lorsque l'halogène est en α de la fonction il est difficile, mais non impossible, qu'il puisse se trouver dans la couche active, si mince soit-elle, sans que la double liaison ou le $C=O$ y soit également. Aussi dans ce cas spécial l'hydrogénation sélective est-elle plus délicate mais possible cependant par suite de

l'adsorption très faible du catalyseur, dans certaines conditions, sur le produit intermédiaire.

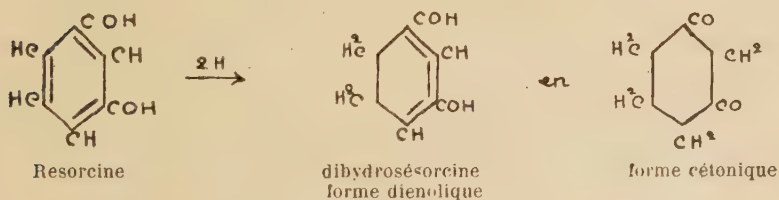
Les opérations sous pression réduite permettent donc d'obtenir le produit intermédiaire, non parce que la quantité d'hydrogène est moindre, mais en agissant sur l'adsorption du produit intermédiaire par le catalyseur.

QUATRIÈME PARTIE

Hydrogénation des diphénoles

Nous avons entrepris cette hydrogénation dans l'espoir de réaliser, par la méthode sous pression réduite, une réduction partielle du noyau et d'obtenir par saturation d'une seule double liaison la forme diénolique ou sa transposition tautomérique en dicétone.

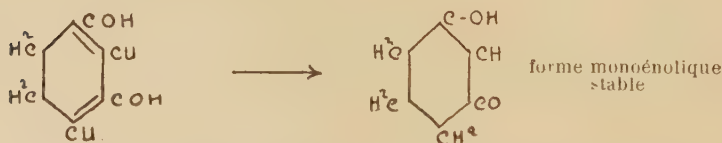
Si l'on considère un diphénoles, la résorcine par exemple, on remarque que si l'hydrogénation se porte en première phase sur la double liaison non contiguë à une fonction phénolique, on obtient la dicétone correspondante ou dihydrorésorcine sous la forme diénolique.



Cette réduction partielle a d'ailleurs été réalisée, pour la résorcine tout au moins, par l'amalgame de sodium hydrogénant le diphenol en solution aqueuse, l'opération s'effectuant dans un courant de gaz carbonique et à l'ébullition (1).

La dihydrorésorcine ainsi obtenue est un corps cristallisé fondant à 104-106°, alors que la résorcine fond à 110°. En solution aqueuse, elle décolore la phénophtaléine rougie par une base et peut d'ailleurs se titrer, en présence de cet indicateur, comme un acide ordinaire avec une solution alcaline (2). Cette acidité est même supérieure à celle d'un phénol puisque la dihydrorésorcine, en solution aqueuse, décompose les carbonates en mettant en liberté le gaz carbonique, alors que les phénols ou diphenols ne provoquent pas cette décomposition.

Cette manière de se comporter, vis-à-vis des bases, nous amène à admettre, comme d'ailleurs l'a fait Merling (3), qu'une fonction cétonique reste sous la forme énolique et joue ainsi le rôle d'acide.



Cette constitution est d'ailleurs mise en évidence par la fixation des acides halogénés qui s'effectue sur la double liaison énolique elle-même (4). Avec l'acide

(1) MERLING, *Annalen*, 1894, **278**, 28.

(2) SCHILLING, *Annalen*, 1899, **308**, 190.

(3) MERLING, *loc. cit.*

(4) MERLING, *loc. cit.*

chlorhydrique, par exemple, en solution chloroformique ou acétique, on obtient l'addition pure et simple d'une molécule de cet acide, ce qui donne un chlorure de tétrahydrorésorcine.



Par action du chlorure d'acétyle, il y a également formation d'un dérivé monoacétylé : l'acétyl-dihydro-résorcine (1).

Ce qu'il y a d'étonnant dans ces propriétés c'est la solidité de la fonction énolique vis-à-vis des agents chimiques, des acides forts et des bases en particulier. Au cours de l'étude des énols, on a constaté très souvent la propriété que possèdent ces agents de tautomériser instantanément la forme énolique en forme cétonique ; c'est le cas par exemple de l'énol de la pulégone préparée à l'état de grande pureté par Grignard et Savard (2), ainsi que différents autres énols et cétones cycliques ou à chaînes droites, isolés par Grignard et Blanchon (3).

On sait, d'autre part, depuis longtemps, que les corps β dicétoniques contiennent toujours une certaine proportion d'énol libre et que l'action des magnésiens énolise, souvent totalement, une fonction cétone. L'acétylacétone normale, d'après Meyer (4), renferme

(1) MERLING, *loc. cit.*

(2) SAVARD, thèse, Faculté des Sciences, Lyon.

(3) BLANCHON, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1930.

(4) MEYER, *Berichte*, 1921, **54**, 580.

83 % d'énol libre. Zerevitinoff (5), par l'action d'un magnésien (CH^3MgI), dans l'oxyde d'amyle, sur cette même cétone, constate, d'après le dégagement de méthane accompagnant la réaction, une monoénolisation complète. Job et Reich (6), avec l'iodure de zinc étylé, font la même constatation.

Plus récemment les travaux de Grignard et Delarue (7) nous ont montré qu'en général les dicétones α , β et pouvaient toutes exister sous la forme mono-énolique, l'une des fonctions cétone restant en cet état et fonctionnant, vis-à-vis des réactifs, sous cette forme. Avec l'acétylacétone, après avoir préparé l'énol à l'état de pureté presque totale (92 % de forme éno-lique), ils constatent qu'après évolution et traitement à la potasse la teneur en hydroxyle ne descend pas au-dessous de 68 % d'une monoénolisation. Cette résistance de l'énol à un alcali fort, comme la potasse, est assez difficilement explicable et ne peut être attribuée qu'à une constitution particulière de la molécule qui donne une forte acidité à cette fonction éno-lique.

Dans le cas de la dihydrorésorcine, on constate l'acidité d'une fonction cétone sous la forme éno-lique et sa résistance aux alcalis puisqu'il y a formation de sels ; cependant, cette fonction éno-lique peut également jouer sous la forme cétonique en présence de certains réactifs, l'hydroxylamine par exemple, avec laquelle la dihydrorésorcine donne une dioxime

(5) ZEREVITINOFF, *Berichte*, 1908, **41**, 2243.

(6) JOB et REICH, *Bull.*, 1923, **33**, 1414.

(7) DELARUE, thèse Lyon, 1931.

qui cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$ et fond, anhydre, à 154-156° (1).

Essais de réduction partielle des diphénols

L'étude de l'hydrogénation partielle des diphénols, en vue d'obtenir les dihydrures correspondants, présentait un certain intérêt, car si la dihydrorésorcine était connue et pouvait être obtenue par hydrogénation, la dihydrohydroquinone n'avait pas été préparée jusqu'ici par hydruration de l'hydroquinone et sa forme mono ou diénolique n'avait pas été observée ; quant à la dihydropyrocatechine elle n'était pas connue. Il était indiqué d'essayer de préparer ces dicétones en commençant par celle qui était déjà connue, la dihydrorésorcine, pour étudier les conditions de formation de ces corps.

Les essais d'hydrogénation des trois diphénols sont assez peu nombreux dans la littérature chimique. Sabatier et Mailhe (2) les premiers ont hydrogéné ces corps, sur le nickel, en milieu gazeux, en entraînant, par un violent courant d'hydrogène, les vapeurs des diphénols qu'ils chauffaient dans une nacelle située à l'avant du catalyseur. Avec l'hydroquinone à 130° ils obtiennent uniquement le cyclohexanédiol-1-4, *cis* F : 102°. S'ils élèvent la température du catalyseur, vers 160-170°, ils recueillent alors, surtout du phénol et du cyclohexanol, à côté des quinones, *cis* et *trans*. La pyrocatechine, à 130°, également, leur donne le

(1) MERLING, *Annalen*, 1894, **278**, 34.

(2) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, 1908, **146**, 1193.

cyclohexanediol-1-2, F : 75-76°, qu'ils caractérisent comment étant la forme *cis*. La résorcine, à la même température, leur fournit le cyclohexanediol-1-3, *cis* ; en élevant la température, dans le cas de ce diphénol, ils obtiennent un produit incristallisable dont la réaction, fortement acide, leur fait supposer la présence de dihydrorésorcine, mais les auteurs ne sont pas parvenus à extraire un produit défini.

En milieu liquide, l'hydrogénation a été effectuée sur le nickel, également, et sous pression, par Senderens et Aboulenc (1). Ils obtiennent les diols correspondants et n'observent pas la formation de dihydrides. Leurs opérations sont effectuées vers 130° sous 30 kgs de pression ; la résorcine nécessite 50 kgs de pression et une température un peu plus élevée, 180°. Dans ces conditions les auteurs, opérant en solution alcoolique, obtiennent un mélange de cyclohexanediol-1-3 et de cyclohexanol.

Un essai de réduction électrolytique a été effectué sur la pyrocatechine en solution dans l'acide sulfurique 2 N et avec des électrodes de platine : à la cathode, il y a formation uniquement de cyclohexanol (2).

En résumé, tous ces essais d'hydrogénation conduisent au produit complètement saturé : le diol et même dépassent parfois cette phase pour donner le cyclohexanol.

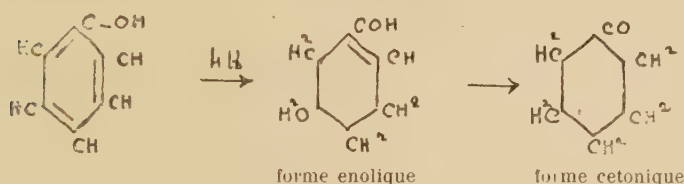
L'hydrogénation partielle du noyau phénolique a

(1) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, 1921, **173**, 1365.

(2) FICHTER et ACKERMANN, *Helv. Chem. Acta*, 2-593.

cependant été réalisée par Grignard et Mingasson ⁽¹⁾, par l'emploi d'une basse pression (18^m) et d'une température convenable (150°).

Ces auteurs, en essayant d'arrêter l'hydrogénation des phénols à la phase cétonique, s'aperçurent qu'ils obtenaient une certaine proportion de tétrahydro-phénol ou cyclohexène-1 ol-1 qui n'est autre que la forme énolique de cyclohexanone.



Ils purent même séparer cet émol, à l'état d'acétate stable, en acétylant directement le produit d'hydrogénation par l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude. L'hydrolyse de cet acétate par une solution d'acide oxalique, à l'ébullition, leur a permis d'obtenir la forme énolique à 78 % de pureté. Ils purent ainsi démontrer, d'une façon parfaite, le mécanisme de l'hydrogénation des phénols par saturation progressive du noyau phénolique dont les deux doubles liaisons non contiguës à la fonction phénolique sont saturées les premières, donnant ainsi la cyclohexanone sous sa forme énolique.

HYDROGÉNATION DE LA RÉSORCINE SOUS PRESSION RÉDUITE

Nous avons opéré tout d'abord sur la résorcine dont le dihydrure était connu et par conséquent facilement

(1) GRIGNARD et MINGASSON, *loc. cit.*

caractérisable. Nous avons essayé de le préparer par la méthode sous pression réduite de façon à rechercher les conditions d'obtention et les étendre ensuite aux deux autres diphénols, dans le cas d'un résultat positif.

Mise en solution de la résorcine : La résorcine fondant à une température assez élevée (110°) il ne nous était guère possible de l'introduire dans l'appareil à l'état liquide par la seule action de la chaleur ; l'étanchéité des robinets n'aurait plus été parfaite et aurait fatalement prouvé des rentrées d'air nuisibles pour le catalyseur.

Nous étions obligé d'employer un solvant, mais son choix était assez délicat car il devait répondre aux conditions suivantes :

1° Dissoudre la substance considérée en assez forte proportion de façon à ne pas diminuer sensiblement sa tension partielle de vapeur, vis-à-vis de l'hydrogène.

2° Avoir un point d'ébullition aussi voisin que possible de celui de la substance dissoute de façon à ne pas partir le premier, ce qui provoquerait une cristallisation de la substance dissoute qui risquerait d'obstruer l'appareil. Cette condition n'était pas absolue, dans notre cas, car nous travaillerons bien au-dessous du point d'ébullition des diphénols, simplement à la température à laquelle ils se subliment rapidement.

3° Le solvant employé ne doit pas prendre part aux réactions de la catalyse de façon à être retrouvé intact après passage sur le catalyseur.

Nous avons utilisé le cyclohexanol, $E_b = 160^\circ$, et l'alcool isoamylique. Ces alcools bouillent beaucoup plus bas que la résorcine, mais nous allons voir que ceci n'a pas une grande importance, car les hydrogénations vont être effectuées à des températures relativement basses, 130 à 150° ; ces températures suffisent, en effet, à provoquer une sublimation importante du diphénol. On pouvait donc demander seulement à ces solvants qu'après passage sur le catalyseur ils se condensent facilement, même sans les vides réduits auxquels on allait opérer et qu'ils dissolvent en assez forte proportion les diphénols. Les deux solvants cités remplissaient ces conditions.

Hydrogénation de la résorcine à la pression ordinaire.

Sabatier et Mailhe ⁽¹⁾ avaient constaté qu'en opérant au delà de 130° , sur le nickel, en milieu gazeux, ils obtenaient, dans le cas de la résorcine, un produit incristallisable à réaction acide qu'ils supposaient être la dihydrorésorcine, mais n'avaient pas réussi à l'isoler.

Nous avons effectué un essai à la pression ordinaire, la température du catalyseur étant de 180 - 190° . Sur 20 gr. de résorcine, dissous dans 40 gr. de cyclohexanol, nous n'avons obtenu que du cyclohexanol et un produit résineux coloré en rouge foncé, refusant de cristalliser, et dont nous n'avons rien pu extraire.

A 160° , mêmes résultats, produit toujours fortement pyrogéné ne voulant pas cristalliser. Nous constatons néanmoins une réaction acide à la phénolphthaleïne, mais ne parvenons pas à identifier avec certi-

(1) SABATIER et MAILHE, *loc. cit.*

tude la dihydrorésorcine dans le produit visqueux qui reste après élimination du solvant, la dioxine ne voulant pas se former. Il est donc probable que s'il s'est formé du dihydrure, il est en très faible proportion et mélangé à des produits de pyrogénéation de la résorcine d'où on ne peut pas le retirer.

A 130°, nous obtenons une certaine quantité de cyclohexanediol-1-3.

Hydrogénation sous pression réduite.

En opérant sous diverses pressions comprises entre 300 et 20 m/m et une température de 130°, on ne constate plus l'hydrogénation de la résorcine. Le produit cristallisé, obtenu après élimination du solvant, est constitué par de la résorcine primitive, F 110°, entièrement soluble dans l'éther froid alors que la dihydrorésorcine est sensiblement insoluble dans ce solvant.

Divers essais ont été effectués sur le nickel et le platine à températures et pressions variables ; ils nous ont toujours redonné la résorcine inaltérée. Cependant si l'on dépasse 160° environ, une pyrogénéation se produit donnant un produit visqueux, brun, dont on ne peut plus rien tirer.

Les résultats ont été identiques avec l'hydroquinone et la pyrocatechine.

Notre méthode d'hydrogénation sous pression réduite ne s'applique donc pas aux diphénols au point de vue de leur hydrogénation partielle et il semble possible de conclure que si, dans l'hydrogénation des phénols, la phase tétrahydrure est relativement stable

et peut être isolée, la phase dihydrure des diphénols ne semble pas résister à une hydrogénation pourtant très douce ; lorsque celle-ci se produit elle va jusqu'à saturation complète, le dihydrure présentant probablement une plus grande facilité d'hydrogénation que le diphénol lui-même.

Il est d'ailleurs reconnu que les dihydrures des carbures benzéniques sont des corps très instables et difficiles à préparer alors que les tétrahydrures présentent une stabilité beaucoup plus grande.

CINQUIÈME PARTIE

Hydrogénation des nitriles

Au cours de recherches effectuées dans le laboratoire de M. Grignard sur l'hydrogénation catalytique sous pression réduite, l'un de ses élèves ⁽¹⁾ avait cru reconnaître que l'hydrogénation des nitriles s'arrêtait, tout au moins partiellement, à la phase imine. Divers essais postérieurs par la même méthode et dans des conditions identiques n'ayant pas donné de résultats positifs, nous avons été amené à reprendre cette étude de plus près.

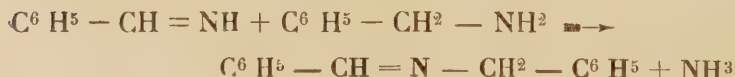
(1) ESCOURROU, thèse, Faculté des Sciences, Lyon, 1925.

Toutes les tentatives d'hydrogénation catalytique effectuées jusqu'alors par de nombreux chimistes, soit par voie sèche, soit par voie humide, n'avaient donné que des mélanges d'amines primaires et secondaires que la théorie permettait d'expliquer.

Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ les premiers, opérant en système gazeux, à la pression atmosphérique à 180° avec le nickel ou le cuivre, comme catalyseurs, obtiennent un mélange d'amines où dominent surtout les amines secondaires, les auteurs attribuant cette prédominance à une action dédoublante du métal à cette température.

tions de nitriles, en présence de nickel, mais en milieu

Plus tard Mignonac ⁽²⁾, reprenant ces hydrogénations liquide (alcool absolu ou éther anhydre), essaie d'isoler la phase intermédiaire, imine, en ne fixant qu'une molécule d'hydrogène. Avec le benzonitrile il obtient une solution à forte odeur d'ammoniac, de laquelle il extrait, en dehors du nitrile non hydrogéné, environ 1/3 de benzylamine et 2/3 de benzalbenzylamine, corps obtenu vraisemblablement par condensation d'une molécule d'imine avec une molécule d'amine primaire :



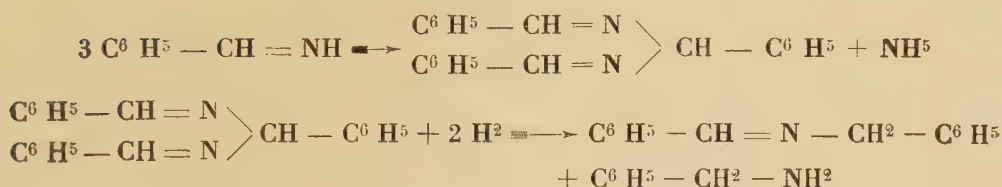
Si l'hydrogénation est poursuivie, la benzalbenzyl-

(1) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1905, **140**, 482.

(2) MIGNONAC, *C. R.*, 1914, **158**, 1148.

amine est transformée en dibenzylamine : c'est donc un processus certain de formation de l'amine secondaire puisque la phase intermédiaire a pu être isolée.

D'autre part, Mignonac (1) a montré que la benzalbenzylamine, elle-même, pouvait encore provenir de l'hydrogénation du premier terme de condensation de l'imine, c'est-à-dire de l'hydrobenzamide.



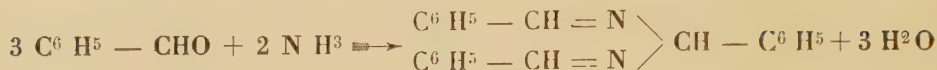
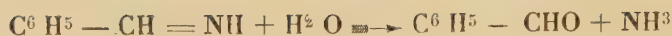
L'imine est, en effet, un corps très instable qui, même à la température ordinaire, se condense avec une extrême facilité en dégageant de l'ammoniac (2); il est donc probable que sur le catalyseur toujours porté au delà de 150°, la condensation peut avoir lieu avec une extrême rapidité.

Paal et Gêrum (3) ont effectué également des hydrogénations de nitriles en milieu hydro-alcoolique et à la température ambiante (20-25°). D'après leurs résultats, ces auteurs pensent que l'amine secondaire provient d'une réaction à plusieurs phases dont la première serait la formation d'hydrobenzamide par action de l' NH^3 , issu de l'hydrolyse de l'imine sur l'aldéhyde formé :

(2) MIGNONAC, *C. R.*, 1920, **171**, 115.

(2) BUSCH, *Berichte*, 1896, **29**, 2143.

(3) PAAL et GÊRUM, *Berichte*, 1909, **42**, 1554.



Mais ce mécanisme ne peut s'appliquer dans les cas où l'on opère en milieu anhydre et, même dans ces conditions, les auteurs ne peuvent pas arrêter la réaction à la phase imine.

Von Braun (1) a étudié aussi la réaction dans divers solvants, mais il a toujours obtenu un mélange d'amines. Il suppose qu'une partie de l'imine, par hydrogénation donne l'amine primaire et que celle-ci réagit sur l'imine restante en donnant une base de Schiff qui, s'hydrogénant à son tour, se transforme en amine secondaire :



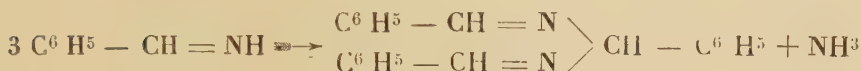
Mignonac et du Couédic (2) ont montré en effet que les imines réagissent nettement sur les amines primaires avec départ d' NH^3 .

L'amine secondaire peut donc provenir soit de l'hydrogénation de l'hydrobenzamide, soit de la base de Schiff ; en admettant que ces deux corps se forment simultanément, le problème se ramène alors à une question de vitesse de réaction, et Mignonac a pu, semble-t-il, établir que des deux c'était la condensation de l'imine qui l'emportait.

(1) VON BRAUN, *Berichte*, 1923, **56**, 1988.

(2) MIGNONAC et DU COUÉDIC, *Bull.*, 1924, **35**, 671.

Pour éviter ces réactions secondaires, Ritter (1) a essayé d'agir par action de masse sur la réaction de condensation de l'imine qui se produit avec départ d'ammoniac :



Si on applique à cette réaction la loi d'action de masse de Guldberg et Waage :

$$\frac{\text{C}^3_{(\text{C}^6 \text{ H}_5 - \text{CH} = \text{NH})}}{\text{C}_{(\text{hydrobenzamide})} \text{C}_{\text{NH}_3}} = \text{K}$$

on constate, en effet, que si l'on augmente la concentration de l'ammoniac pour que le rapport reste constant, il faut que celle de l'hydrobenzamide diminue donc, qu'une partie de l'imine reste stable.

L'auteur a effectué dans ce sens des essais, en système gazeux, par addition d'ammoniac au mélange de nitrile en vapeur et d'hydrogène, il n'obtient pas l'imine, mais seulement une plus forte proportion d'amine primaire.

M. Mignonac ayant eu l'amabilité d'appeler l'attention de M. Grignard sur ses propres résultats, nous avons, à la demande de celui-ci, repris d'autant plus volontiers les expériences d'Escourrou, que la difficulté qu'il avait éprouvée pour hydrolyser le produit considéré comme imine, paraissait assez peu compréhensible.

Nous avons opéré à nouveau sur les mêmes corps,

(3) RITTER, thèse, Faculté Strasbourg, 1927.

cyanure de benzyle et benzonitrile, et dans des conditions analogues, au moyen de l'appareil décrit au début de ce travail.

Hydrogénation du cyanure de benzyle

Le cyanure utilisé avait les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb}_{20}=118-120^{\circ}$$

$$\text{Eb}_{760}=230-232^{\circ}$$

$$n_{\text{D}}^{17}=1,5248$$

$$d_{17}=1,010$$

Nous opérons dans les mêmes conditions qu'Escourrou sur un catalyseur à l'oxyde de platine préparé par la méthode classique de Woorhes et Adams et monté sur ponce.

En se plaçant dans des conditions identiques à celles de la première expérience, à savoir :

$$t=200^{\circ}, h=220 \text{ m/m}$$

on voit apparaître dans le condenseur, d'abondantes fumées blanches qui sont, généralement, l'indice de phénomènes de pyrogénéation ; le distillat est d'ailleurs peu abondant. En partant de 18 gr. de cyanure de benzyle, nous avons obtenu les fractions suivantes :

135-140° : 6 gr. éthylbenzène ;

195-200° : 1 gr. 5 phénétylamine (chlorhydrate, F=217°) ;

> 220° : 1/2 gr. diphénéthylamine (chlorhydrate, F=260°).

Notre catalyseur était donc plus actif que le catalyseur primitif employé par Escourrou, l'hydrogéné-

tion, de ce fait, est allée trop loin. Plusieurs essais successifs nous ont montré qu'il fallait, pour éviter les fumées blanches, rester au-dessous de 170°.

Voici le résultat d'une opération effectuée, vers 150°, sous 80 m/m, sur 12 gr. de nitrile. Vitesse de passage du nitrile sur le catalyseur 1 gr. 5 à 2 gr. à l'heure, l'hydrogène étant en gros excès par rapport au nitrile. La rectification du distillat, à la pression ordinaire, a donné :

215-220° : 3 gr. 5 ;

230-235° : 5 gr. ;

>235° : 3 gr.

Un essai d'hydrolyse chlorhydrique sur le distillat brut, n'avait pas permis de percevoir l'odeur puissante et caractéristique de l'aldéhyde phényléthylique qui aurait dû résulter de l'hydrolyse de l'imine.

Le produit d'hydrolyse décanté est additionné à du réactif de Schiff sans que celui-ci soit recoloré, même après plusieurs heures ; il y a donc absence totale d'aldéhyde dans les produits d'hydrolyse, et par suite pas de formation d'imine lors de l'hydrogénation.

Nous avons alors traité les trois fractions par de l'éther anhydre saturé d'acide chlorhydrique sec.

La première fraction a donné un précipité blanc abondant qui, après lavage à l'éther et dessiccation, fond vers 217° ; c'est le chlorhydrate de phénylamine (identifié avec un échantillon spécialement préparé). Le filtrat de ce chlorhydrate laisse, après élimination de l'éther, le nitrile initial, en quantité sensiblement égale à l'amine. Ce nitrile a été caractérisé en l'hydrolysant par chauffage avec de l'acide sulfu-

rique, à 50 %, ce qui l'a transformé, quantitativement, en acide phénylacétique fondant à 76-77°.

La deuxième fraction ne contient que du nitrile ayant échappé à l'hydrogénation.

Enfin la troisième fraction donne, comme la première, un précipité abondant de chlorhydrate, en cristaux légèrement grisâtres, difficiles à purifier, peu solubles dans l'eau, beaucoup plus solubles dans l'alcool et fondant vers 260° : c'est le chlorhydrate de diphényléthylamine.

Le dosage de l'HCl contenu dans ce sel, au moyen de la soude N/10 a donné en effet :

Substance : 0 gr. 172 ; trouvé $\text{NaOH N}/10 = 6 \text{ cc. } 3$
calculé pour $(\text{C}^8\text{H}^9)^2\text{NH.HCl} = 6 \text{ cc. } 6$

L'hydrogénation qui n'a été que partielle ne nous a donc donné, comme aux auteurs antérieurs, qu'un mélange des deux amines primaire et secondaire.

Nous avons vérifié que le mélange d'amine primaire et de nitrile qui constitue la première fraction a un point d'ébullition fixe et qu'il contient, sensiblement, parties égales des deux corps. C'est donc une simple combinaison moléculaire dont la composition centésimale est précisément celle de l'imine et le point d'ébullition à peu près à égale distance de ceux de ses constituants : cyanure de benzyle, 230° ; phénétylamine, 195-197° ; combinaison moléculaire, 215°.

Il reste maintenant à déterminer la constitution du produit cristallisé fusible à 85°, auquel la soi-disante imine donne naissance quand on l'abandonne à elle-

même et qui avait été considéré comme l'hydramède ou le polymère correspondant.

Nous avons répété cette expérience en étalant la première fraction sur une grande surface et en l'exposant à l'air. Au bout de quelques jours, on peut isoler de petits feuillets incolores, insolubles dans l'éther, ce qui permet de les purifier facilement ; ils fondent alors vers 83-84° : c'est le carbonate de phénéthylamine que nous avons identifié en carbonatant un échantillon de cette amine.

Notons cependant que le dosage de la base dans ce carbonate au moyen de l'acide sulfurique N/10, en présence de méthylorange, donne des chiffres un peu faibles pour le carbonate neutre, comme s'il y avait en même temps une certaine proportion de carbonate acide.

Dosage du carbonate : substance pesée 0 gr. 1345.

Volume d'SO⁴H²—N/10 correspondant à la saturation de la base : 8 cc. 1, soit 72,9 % de base.

Pour C⁶H⁵—CH²—CH²—NH²—(CO³H²) calculé : 65,8.

Pour (C⁶H⁵—CH²—CH²—NH²) ²CO³H² calculé : 79,6.

Hydrogénation du benzonitrile

Le benzonitrile dont nous avons étudié l'hydrogénation présentait les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{760}=190^{\circ} \quad \text{Eb}_{10}=67-70^{\circ} \quad \text{N}_{1}^{16}=1,5255$$

Nous avons employé comme catalyseur le nickel

réduit, obtenu par réduction de l'hydrate, vers 280-300°, et monté sur ponce finement granulée.

La réduction a été conduite dans les conditions identiques à celles qu'avait observées Escourrou, à savoir : 175° sous 13 m/m, avec une vitesse maxima de passage du nitrile sur le catalyseur, de 2 gr. à l'heure, environ.

Le distillat fonctionné, sous 15-16 m/m, a donné :

80-82° : 11 gr.

180° : 6 gr. 5.

La première fraction, traitée, comme précédemment, par l'acide chlorhydrique ou solution dans l'éther anhydre, a donné immédiatement un chlorhydrate blanc, fusible à 240° et dont voici le dosage, au moyen de la soude N/10 :

Substance 0 gr. 110, trouvé $\text{NaOH(N/}_{10}) = 7 \text{ cc.5}$

calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}^2\text{—NH}^2\text{—HCl} = 7 \text{ cc. 67.}$

Il a été complètement identifié avec le chlorhydrate de benzylamine au moyen d'un échantillon spécialement préparé.

Après filtration au chlorhydrate, la solution éthérée neutralisée et évaporée abandonne une quantité à peu près égale d'un liquide qui a été identifié comme étant du benzonitrile par sa transformation intégrale en acide benzoïque.

Ici encore, nous sommes en présence d'un mélange de nitrile et d'amine primaire, bouillant à point fixe.

La deuxième portion du distillat a donné uniquement un chlorhydrate gris sale, difficile à purifier par

l'éther anhydre et qui fond vers 254-256°. Le dosage d'HCl donne :

Substance 0 gr. 233	NaOH(N/10) 10 cc. 3
calculé pour $(C^6H^5-CH^2)^2NH$	HCl 9 cc. 98

Il a été identifié au chlorhydrate de dibenzylamine.

Un essai d'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué, soit du produit brut, soit de la première fraction, nous donne un liquide ne possédant pas l'odeur connue de l'aldéhyde benzoïque et sans action sur le réactif de Schiff. L'absence d'aldéhyde nous indique donc nettement qu'il ne s'est pas formé d'imine, mais seulement des amines primaires et secondaires.

D'autre part, si l'on abandonne à l'air le produit brut de l'hydrogénation, ou, mieux encore, la première fraction, on voit se former peu à peu de petits cristaux insolubles dans l'éther et solubles dans l'alcool. Ce n'est pas de l'hydrobenzamide qui est nettement soluble dans l'éther et fond vers 110° (1), mais le carbonate de benzylamine qui se forme facilement à l'air par suite des propriétés très alcalines de cette amine. Le point de fusion de ce carbonate est de 89-90°, et il est identique à celui que nous avons obtenu par carbonation directe de cette base.

Dosage du carbonate : substance 0 gr. 2865.

$SO^4H^2(N/10)$: 20 cc. 8, ce qui correspond à 77,6 % de base.

Calculé pour $C^6H^5-CH^2-NH^2-CO^3H^2$ 63,6 %.

Calculé pour $(C^6H^5-CH^2-NH^2)^2-CO^3H^2$ 77,8 %.

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, **62**, 23.

La composition du carbonate obtenu correspond donc à celle du carbonate neutre.

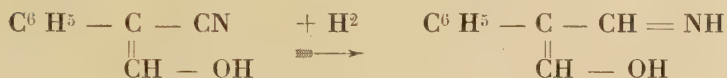
Conclusion : Ainsi dans les deux cas examinés nous n'avons obtenu, comme nos prédécesseurs, qu'un mélange d'amine primaire et secondaire ; l'hydrolyse du produit brut n'a pas manifesté la présence de la moindre trace d'imine. Des essais faits à pression plus réduite ont modifié les proportions, mais n'ont pas changé le sens des résultats.

Ceci était d'ailleurs à prévoir en raison de la grande facilité des condensations des imines (Busch ⁽¹⁾ n'a pas réussi à isoler la benzylimine de son chlorhydrate) qui, sous l'action de la température du catalyseur, doivent donner immédiatement des produits de condensation avec départ d'ammoniac. Ce phénomène de condensation doit probablement se produire plus facilement encore pour la benzaldimine nucléaire que pour la phénéthalnaldimine extranucléaire, c'est, en effet, un fait classique que les aldéhydes aromatiques nucléaires conduisent bien plus facilement que les autres, sous l'influence de l'ammoniac, aux hydramides.

D'un autre côté, l'emploi du vide, tout en modérant les réactions et par suite permettant la séparation des phases d'une réaction, favorise également, dans notre cas, le départ d'ammoniac résultant de la condensation de l'imine. Par suite, en vertu de la loi du déplacement de l'équilibre, cette réaction sera favorisée et l'on obtiendra seulement, en fin de compte, les produits de l'hydrogénation de l'hydramide formé.

(1) BUSCH, *Berichte*, 1896, **29**, 2143.

Cependant avec des nitriles à grosse molécule et contenant, en outre, un autre radical, on a pu parfois isoler l'imine correspondante par suite de sa plus grande stabilité. C'est ainsi que Rupe (1), hydrogénant catalytiquement, en présence de nickel, l'hydroxyméthylène phénylacétonitrile, a réussi à isoler l'aldimine correspondante.



Hydrogénation du cyanure de benzyle en présence d'anhydride acétique

Nous venons de voir que la facilité de condensation des imines s'oppose à leur isolement, pendant l'hydrogénation partielle des nitriles ; or les sels de ces mêmes imines sont parfaitement stables et peuvent être isolés à l'état de pureté (2). Un procédé d'obtention de ces sels consisterait donc à salifier l'imine au fur et à mesure de sa production, lors de l'hydrogénation d'un nitrile, et ce serait déjà un succès de l'obtenir sous cette forme quoiqu'on ne puisse guère espérer réussir à passer du sel à l'imine elle-même (Busch) (3).

Un certain nombre d'auteurs ont utilisé cet artifice en mélangeant au milieu réactionnel où se produisait l'hydrogénation du nitrile un corps susceptible de salifier les corps formés ; c'est ainsi que Rosenmund (4) opère la réduction des nitriles au sein de l'acide acé-

(1) RUPE, *Bull.*, 1927, **41**, 768.

(2) MOUREN et MIGNONAC, *C. R.*, 1919, **170**, 1353.

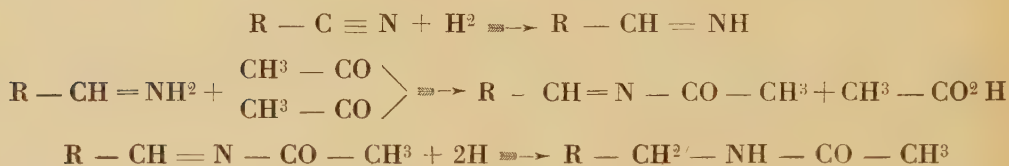
(3) BUSCH, *loc. cit.*

(4) ROSENMUND, *Berichte*, 1923, **56**, 2234.

tique glacial en présence de palladium colloïdal, il obtient ainsi, uniquement, les amines primaires correspondantes aux nitriles hydrogénés.

Hartung (1) atteint le même résultat en opérant dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique gazeux et avec le palladium monté sur charbon, comme catalyseur.

Plus récemment Ritter (2) opère des réductions de nitriles au sein de l'anhydride acétique mais avec le nickel comme catalyseur, il obtient ainsi les dérivés acétylés des amines primaires avec de bons rendements. L'auteur suppose le mécanisme suivant :



Enfin Koenig (3) opérant dans les mêmes conditions et en ne faisant absorber que la quantité d'hydrogène correspondant à la première phase, réussit à isoler dans certains cas de petites quantités de sels d'imines. Ainsi dans le cas du cyanure de benzyle il a obtenu avec un rendement de 10 à 15 % l'acétate de phénylthylimine sous ses deux formes stéréisomères, l'une fondant à 94°, l'autre à 104°, et donnant toutes deux par hydrolyse avec l'acide chlorhydrique dilué de l'aldéhyde phényléthylque.

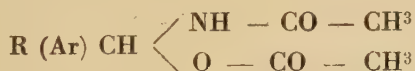
(1) HARTUNG, *Am. Ch. Soc.*, **50**, 3870.

(2) RITTER, thèse, Faculté des Sciences, Strasbourg, 1927.

(3) KOENIG, thèse, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1928.

Il a pu en outre constater l'action de la chaleur sur la condensation de l'imine ; dans le cas du cyanure de benzyle p-nitré, il réussit, en opérant à 20°, à isoler 5-6 % d'acétate d'imine, alors que dès 80°, il n'en trouve plus trace. Cette observation vient renforcer notre hypothèse de la condensation des imines sur un catalyseur porté à haute température, et nous explique pourquoi par catalyse en système gazeux nous n'avons pas obtenu d'imine, lors des essais d'hydrogénation partielle des nitriles. Ce même auteur, avec d'autres nitriles, tels que le benzonitrile, le naphtonitrile, ne constate pas la formation d'acétate d'imine et admet que, dans ces cas, le sel d'imine est plus facilement hydrogénable que le nitrile lui-même. Il admet le mécanisme suivant :

a) Combinaison de l'imine formée avec l'anhydride acétique pour donner le corps intermédiaire :



qui est dissymétrique.

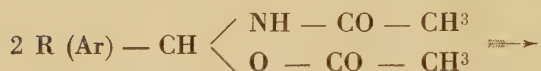
b) Ce corps dissymétrique peut rester à cet état ou se dédoubler en acétylimine et acide acétique :



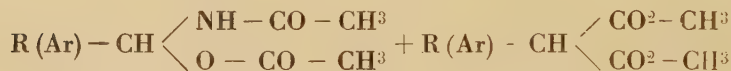
Dans le cas où ce dédoublement se produit, l'acétylimine peut rester partiellement à cet état si sa vitesse d'hydrogénation est de l'ordre de grandeur de celle du nitrile qui lui a donné naissance (cas du cyanure

de benzyle, des p-nitro, p-amino, p-hydroxy-cyanure de benzyle), ou peut s'hydrogéner, à son tour, pour donner l'amine primaire acétyle (cas du naphtonitrile, du benzonitrile).

Si cette molécule dissymétrique (a) reste à cet état, elle se dédoublera, au moment de la distillation, en deux molécules symétriques (par suite de l'action de la chaleur) :



(cas de l'acétonitrile et du benzonitrile).



En résumé, cet auteur opérant dans l'anhydride acétique a réussi à isoler, dans quelques cas, de faibles quantités d'acétylimines, dans d'autres cas, il ne parvient à obtenir que des produits de dédoublement du complexe formé par addition d'une molécule d'anhydride acétique sur une molécule d'imine ; enfin, il constate qu'avec une troisième catégorie de nitriles, il ne peut obtenir que l'amine primaire acétylée et admet, dans ces cas, que les termes intermédiaires s'hydrogènent avec une extrême facilité, par rapport au nitrile lui-même.

Nous avons tenu à nous rendre compte, si en usant de l'artifice employé par les auteurs signalés, c'est-à-dire en salifiant l'imine au fur et à mesure de sa formation, la catalyse sous pression réduite présenterait quelque intérêt.

Malheureusement la température à laquelle nous étions forcé de porter le catalyseur avait toutes chances de provoquer une transformation de l'acétylimine s'il s'en produisait. Kœnig ⁽¹⁾ a signalé, en effet, qu'à partir de 80° il n'obtenait plus trace d'imine ; la température de notre catalyseur étant sensiblement plus élevée, l'imine devait donc, vraisemblablement, ne pas rester à cet état.

Nous avons effectué un essai d'hydrogénation sur le cyanure de benzyle en présence d'anhydride acétique dans les conditions les plus basses de température et de pression avec, comme catalyseur, l'oxyde de platine monté sur ponce.

Conditions opératoires : Température du catalyseur : 175-180°.

Pression : 15-20 m/m.

Le produit condensé a été rectifié sous 15 m/m et nous avons isolé 3 fractions.

Vers 35°, passe l'excès d'anhydride acétique dont une partie déjà avait été entraînée au cours de l'hydrogénation, mais arrêtée par le charbon absorbant placé à la suite du condenseur.

A 120°, distille du cyanure de benzyle inaltéré, puis le thermomètre monte rapidement.

Vers 200° une décomposition paraît se manifester. On arrête la distillation et, par refroidissement, le résidu se prend en une masse cristalline blanche fondant vers 43-45°.

Une portion de la masse cristalline est dissoute

(1) KœNIG, *loc. cit.*

dans de l'eau chlorhydrique et la solution portée à l'ébullition ; au bout de quelques instants on ne remarque aucune odeur rappelant celle de l'aldéhyde phényléthylique, et quelques gouttes de cette solution additionnées à du réactif de Schiff ne recolorent pas ce dernier. Nous sommes donc, vraisemblablement, en présence de l'amine acétylée, comme pouvait déjà le faire prévoir le point de fusion.

Dosage d'azote :

Substance : 0 gr. 517.

Volume d'azote à 0° et 760 m/m : 41 cc. 8. N % = 8,9, calculé pour $C^6H^5-CH^2-CH^2-NH-CO-CH^3 = 8,6$.

L'identification du produit cristallisé avec l'acétate de phénétylamine a été complétée, sans difficulté, par saponification et caractérisation de la phénéthylamine.

Nous aboutissons donc uniquement à l'amine primaire, ce qui prouve que l'imine, première phase de l'hydrogénation, s'acétyle beaucoup plus vite qu'elle ne se condense, mais, qu'à l'état acétylé, sa vitesse d'hydrogénation est trop grande pour que ce stade puisse être isolé, par notre procédé, même en opérant sous de faibles pressions et à des températures aussi basses que possible

On voit donc qu'en dehors de cas particuliers, la question de l'isolement des imines, par hydrogénation des nitriles, reste entière, conditionnée qu'elle est par la très grande aptitude de ces corps à la condensation et à l'hydrogénation.

Conclusions

Les résultats que nous avons obtenus au cours de nos recherches peuvent se résumer ainsi :

I. — Dans l'hydrogénation des corps à doubles liaisons conjuguées nous n'avons pas réussi à fixer l'hydrogène en 1-4, sur les carbures diéthyléniques monosubstitués, mais seulement à réaliser une hydrogénation sélective de la double liaison située à l'extrémité de la chaîne. Pour l'étude de la constitution du corps monoéthylénique ainsi obtenu nous avons effectué une ozonisation qui nous a permis d'aboutir à un mélange d'acides que nous avons étudié par une méthode peu connue basée sur le coefficient de partage des acides entre deux solvants.

L'hydrogénation de la benzylidène acétone ne nous a pas permis, non plus, de conclure à une fixation certaine de l'hydrogène en 1-4, par catalyse sous pression réduite. Néanmoins, comme nous avons obtenu de petites quantités d'énol, ne pouvant résulter que d'une hydrogénation partielle en 1-4, il semble possible de conclure que, dans les conditions où se sont

effectuées nos opérations, l'hydrogène se fixe partiellement en 1-4, le reste saturant d'une manière sélective la liaison éthylénique sans toucher à la fonction cétone.

Nous avons été amené, à la suite de ces résultats, à étudier la stabilité du benzylacétone-énol et nous avons pu constater l'évolution rapide d'un mélange céto-énolique préparé par action d'un magnésien sur la benzylacétone.

II. — Nous avons réalisé l'hydrogénation sélective des cétones chlorées et des carbures éthyléniques halogénés en éliminant, dans les deux cas, l'halogène, sans toucher à l'autre fonction.

Dans le cas des cétones chlorées, nous avons constaté une réaction secondaire qui nous a permis d'opérer à température plus élevée et d'avoir par conséquent une déshalogénéation plus rapide : c'est la déshydrogénation de l'alcool formé en deuxième phase, sous certaines conditions de température et de pression ; on dépasse en quelque sorte la zone dans laquelle la formation de l'alcool est possible, on réalise donc une déshalogénéation de la cétone sans que la fonction cétonique soit attaquée.

Avec les carbures éthyléniques halogénés, nous avons constaté que les carbures styroléniques qui possédaient une chaîne latérale de plus de deux carbones ne devaient pas être réduite au delà de 150°, sous peine de donner naissance à plusieurs réactions secondaires (coupure de la chaîne, formation de diphé-

nyle, etc.). Nous avons observé ces réactions secondaires au cours de l'hydrogénation du chlorure de cinnamyle sur le platine et le chlorure de nickel comme catalyseurs.

III. — Les essais d'hydrogénation sélective du noyau des trois diphénols par l'emploi d'une basse pression et d'une température convenable ne nous ont donné aucun résultat positif. La fixation de l'hydrogène sur ces corps s'arrête, en effet, dès que l'on opère au-dessous de la pression atmosphérique et, quand on se tient à cette pression, même si l'on n'utilise qu'une température relativement basse, on aboutit toujours au corps complètement saturé et à des résines dont on ne peut rien extraire de bien défini.

IV. — Ayant repris le travail de M. Escourrou sur l'hydrogénation des nitriles, nous avons montré que par catalyse, sous pression réduite, l'hydrogénation des nitriles conduit à un mélange d'amine primaire et de nitrile inaltéré ainsi qu'à une certaine proportion d'amine secondaire. Le mélange d'amine primaire et de nitrile, composé de parties égales de chacun des constituants, bout à une température voisine de celle supposée pour l'imine, c'est-à-dire comprise entre le point d'ébullition de l'amine primaire et du nitrile.

Nous avons effectué également un essai d'hydrogénation sous pression réduite, du cyanure de benzyle en présence d'anhydride acétique dans l'espoir de salifier l'imine dès sa formation et de la stabiliser ainsi. Nous n'avons pas pu isoler cette phase, vrai-

semblablement à cause de la température nécessaire à l'activité du catalyseur, mais nous avons pu cependant obtenir uniquement l'acétate d'amine primaire au lieu du mélange d'amines primaire et secondaire obtenu précédemment.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
<i>Première partie.</i> — Appareil. — Catalyseurs	17
I. — Appareil d'hydrogénation	17
<i>Deuxième partie.</i> — Hydrogénation de corps à doubles liaisons conjuguées	33
I. — Généralités	33
II. — Hydrogénation de la benzylidène-acétone . .	51
III. — Hydrogénation du Phénylpentanédiène . . .	71
<i>Troisième partie.</i> — Hydrogénations sélectives de corps halogénés	83
<i>Chapitre premier.</i> — Hydrogénation des cétones chlorées	87
<i>Chapitre II.</i> — Hydrogénation des carbures éthyléniques halogénés	109
<i>Quatrième partie.</i> — Hydrogénation des diphénols .	131
<i>Cinquième partie.</i> — Hydrogénation des nitriles . .	143
CONCLUSIONS	161

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE P/ R LA FACULTÉ

L'INDUSTRIE DU CRAKING

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,

V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES DE LYON,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 26 Novembre 1931.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,

JOSEPH GHEUSI.



BOSC FRÈRES, M. & L. RIOU

00 00 IMPRIMEURS-ÉDITEURS 00 00

00 42, QUAI GAILLETON, 42 00

00 00 00 00 LYON 00 00 00 00



